Über den Einfluß von Konjugation und Substitution auf das polarographische Halbstufenpotential und das UR-Spektrum von Carbonylverbindungen

Eberhard Pahl

1962

Über den Einfluß von Konjugation und Substitution auf das polarographische Stufenpotential und das UV-Spektrum von Carbonylverbindungen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Eberhard Fahl
aus Rockel am Bug

München, November 1961

Uber den Einfluß von Konjugation und Substitution auf das polarographische Halbstufenpotential und das UR - Spektrum von Carbonylverbindungen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Eberhard Pahl

aus Kochel am See

München, November 1961

A. Schubert, München 5, Corneliusstr. 21 · Telefon 221777

Berichterstatter: 1. Prof.Dr. W. KRAUSS

2. Prof.Dr. G.-M. SCHWAB

Tag der mündlichen Prüfung: 19.Dezember 1962

Meiner lieben Mutter

und meinem lieben Bruder gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Mai 1958 bis Juni 1961 im Chemischen Laboratorium des Institutes für Physiologie und Ernährung der Tiere der Universität München durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr.Walther KRAUSS,

danke ich für die Überlassung des Themas und seine hilfsbereite Unterstützung, sowie für jederzeit erteilte Ratschläge und Anregungen.

Herrn Professor Dr.Georg-Maria SCHWAB, Vorstand des Physikalisch-Chemischen Institutes der Universität München, möchte ich für seine Unterstützung meinen Dank aussprechen.

Dem Direktor des Institutes für Physiologie und Ernährung der Tiere,

Herrn Professor Dr.Dr.Johannes BRÜGGEMANN, habe ich für die Überlassung von Institutsmitteln zu danken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, mit deren Hilfe diese Arbeit durchgeführt wurde, bin ich zu Dank verpflichtet.

In der nachfolgenden Arbeit werden Konjugations- und Substitutionseinflüße bei einigen Konjuenaldehyden und Konjuenketonen untersucht im Hinblick auf

1) das Halbstufenpotential der Carbonylgruppe,
2) die UR-Absorption, insbesondere für einige charakteristische Frequenzen.

Die Arbeit enthält deshalb zwei getrennte Teile.

Teil I: Halbstufenpotentiale.
Teil II: UR-Untersuchungen.

Die Zusammenfassung ist am Schluß für beide Teile gemeinsam gegeben.

Teil I:

HALBSTUFENPOTENTIALE

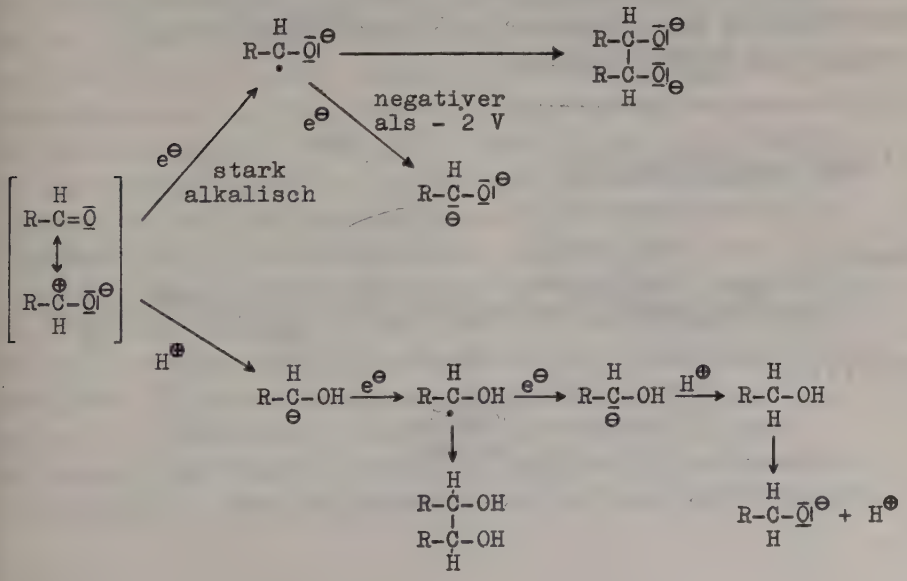
Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Einleitung	1
II. Meßergebnisse	8
1. Polarographische Strom-Spannungskurven und Halbstufenpotentiale	8
2. pH-Abhängigkeit der Halbstufenpotentiale	16
3. Zahl der anteiligen Elektronen	18
4. Diffusionskoeffizienten	20
III. Diskussion	23
A) Das polarographische Verhalten im pH-Gebiet 0 - 10	23
1. Die nicht-substituierten Phenylpolyenaldehyde und Phenylpolyenketone	23
Der erste 1-Elektronen-Reduktionsschritt	23
2. Die p-Dimethylamino-substituierten Phenylpolyenaldehyde und Diphenylpolyenketone	37
B) Das polarographische Verhalten im pH-Gebiet 10 und der zweite Reduktionsschritt	50
1. Die nicht-substituierten Phenylpolyenaldehyde und Phenylpolyenketone	50
2. Die p-Dimethylamino-substituierten Phenylpolyenaldehyde und Diphenylpolyenketone	58
IV. Experimentelles	60
1. Die Darstellung der Präparate	60
a) Die Phenylpolyenaldehyde	60
b) Die Phenyl-Methylpolyenketone	60
c) Die Diphenylpolyenketone	60
d) Die p-Dimethylaminophenylpolyenaldehyde	61
e) Die p-Dimethylaminodiphenylpolyenketone	61
2. Lösungsmittel	61
3. Meßmethodik	62
V. Literaturverzeichnis	67

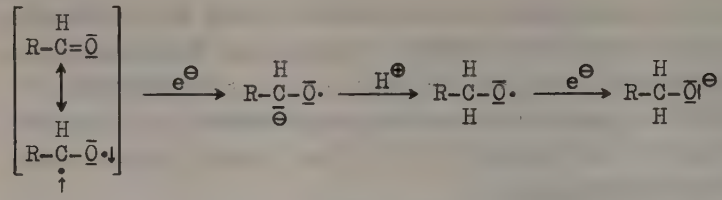
I. Einleitung

Über den polarographischen Reduktionsvorgang bei Carbonylverbindungen liegen eine größere Anzahl von Untersuchungen vor. Wir verweisen auf den Beitrag von v. STACKELBERG im HOUBEN-WEYL (1), auf die Arbeiten von SCHWABE (2), PASTERNAK (3), sowie von HOLLECK (4)(5). Bei diesen finden sich weitere Literaturangaben.
Vom theoretischen Standpunkt haben sich BRÜCK und SCHEIBE (6), sowie COULSON und CROWELL (7) eingehender mit der Frage der polarographischen Reduktion der Carbonylgruppe beschäftigt.
Für den Mechanismus liegen im wesentlichen zwei Betrachtungen vor, die sich in einigen Punkten unterscheiden. Vor allem werden dabei zwei verschiedene Ausgangsschritte angenommen. Im Folgenden sind die beiden grundsätzlichen Auffassungen kurz am Beispiel der Aldehyde erörtert:

A) HOLLECK und KASTENING (5)

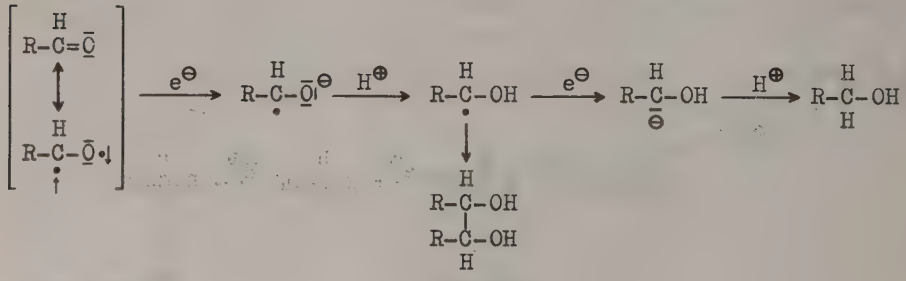


Der ältere Mechanismus von HOLLECK und MARSEN (4) sah im sauren Gebiet eine Folge vor, die, etwas abgeändert, lautet:



Diese Annahme würde die Bildung von Hydrobenzoin nach dem ersten Elektronenschritt im Falle der Reduktion des Benzaldehyds nicht ohne weiteres erlauben, weil der Angriff des ersten Elektrons am Carbonylkohlenstoff erfolgen soll. Das Auftreten von Hydrobenzoin in saurer Lösung ist aber von BAKER, DAVIES und HEMMING (8) nachgewiesen worden.
HOLLECK und KASTENING (5) haben dann auf Grund kinetischer Messungen die auf Seite 1 dargelegte Reaktionsfolge abgeleitet, die nach dem ersten Elektronenschritt das Radikal R-$\dot{C}$H-OH ergibt und damit die Möglichkeit der Dimerisation zum Hydrobenzoin.
Der Ausgangszustand für die Reduktion wäre nach HOLLECK und MARSEN (4) ein Biradikal R-$\dot{C}$H-$\bar{O}\cdot$, während HOLLECK und KASTENING (5) das protonisierte Kation R-$\overset{\oplus}{C}$H-OH bzw. die ionale Form R-$\overset{\oplus}{C}$H-$\bar{O}|^{\ominus}$ annehmen.

B) <u>BRÜCK und SCHEIBE</u> (6)



Nach HOLLECK und KASTENING (5) soll ein normales Protonengleichgewicht mit einem gebildeten Kation der erste Schritt sein. Nach BRÜCK und SCHEIBE (6) soll die π-Bindung entkoppelt werden, wobei das am C-Atom befindliche Elektron in die Resonanz des Restes einbezogen wird. Mit steigender Konjugation muß daher, wegen des Energiegewinnes für die Resonanz, die Entkoppelung leichter erfolgen und somit die Reduktion.

Die Annahme von HOLLECK und KASTENING (5) setzt nun für die Reduktion der Aldehyde und Ketone das Protonengleichgewicht voraus. Dieses liegt aber sehr weit auf der Seite des Zerfalls. Für Polyenaldehyde haben THOMAS und BRANCH (9) gezeigt, daß selbst für Phenylpolyenaldehyde und -ketone der Reihen Ph-$(CH{=}CH)_n$-CHO und Ph-$(CH{=}CH)_n$-CO-Ph mit n = 1 - 6 überstarke Säuren zu verwenden sind: Sie finden für H_2SO_4 in Eisessig die Bildungskonstante der konjugierten Protonensäuren zu -6,0 bzw. -3,0 l/Mol. Selbst wenn man berücksichtigt, daß die Verhältnisse am Hg-Tropfen stationäre Zustände sind, erscheint es unwahrscheinlich, daß diese Reduktion dann noch in der angegebenen Art bei pH 7 und höher ablaufen und genügend Ausgangsionen bereitstellen kann. Wir haben daher einige Bedenken gegen den Mechanismus soweit er Aldehyde und Ketone betrifft. HOLLECK und KASTENING (5) selbst beziehen sich in keiner Weise auf die Daten dieser Protonengleichgewichte und diskutieren sie auch nicht.

Der Mechanismus von BRÜCK und SCHEIBE (6) wird den Verhältnissen weit gerechter, vor allem weil es ihnen gelingt, zumindest für geringe Konjugation das Halbstufenpotential in Zusammenhang mit der Entkoppelung, gegeben durch die schwache, langwelligste Vorbande (n-π Übergang), zu bringen. Die beiden Mechanismen werden identisch vom Radikal R-$\dot{C}$H-OH ab, mit Ausnahme einer Seitenreaktion, die HOLLECK und KASTENING (5) nun auch über das Biradikal annehmen.

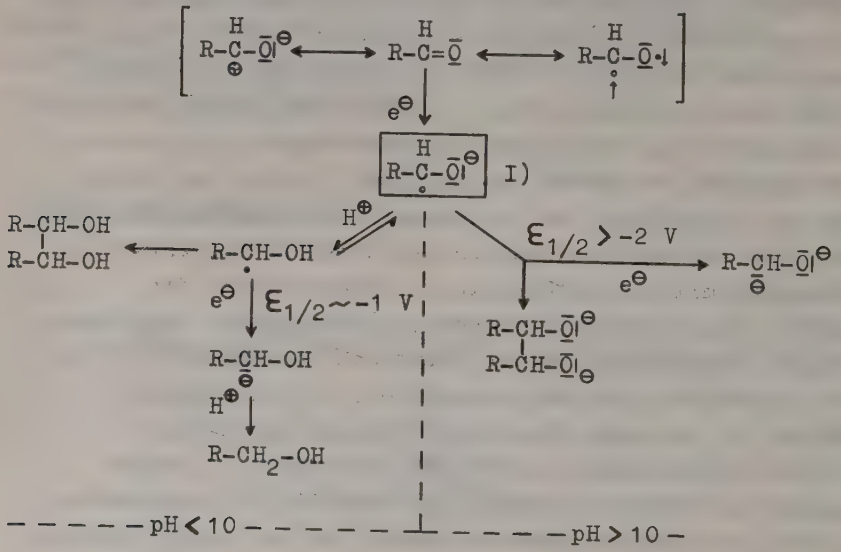
Der ältere Mechanismus von HOLLECK und MARSEN (4) würde weitgehend der Folge von BRÜCK und SCHEIBE (6) entsprechen, wenn nicht die Annahme gemacht würde, daß das erste Elektron

sich an das C-Atom anlagert und auch die Protonenanlagerung weitgehend dort erfolgt. Dies erscheint jedoch ohne Hilfsannahme wegen der Bildung von Hydrobenzoin nicht den Tatsachen zu entsprechen.

Es erscheint uns aber möglich einen Weg zu finden, bei dem sowohl die von HOLLECK und KASTENING (5) im stark alkalischen Gebiet geforderte Reaktion über das Radikalion $R\text{-}\dot{C}H\text{-}\bar{O}|^{\ominus}$ und die im Gebiet bis ~ pH 10 ablaufende Reaktion mit dem Radikalion $R\text{-}\dot{C}H\text{-}\bar{O}|^{\ominus}$ nach BRÜCK und SCHEIBE (6) zu vereinigen.

Die Messungen von HOLLECK und MARSEN (4) an Benzaldehyd haben gezeigt, daß im Gebiet pH > 10 der 2-Elektronenschritt über ein Gleichgewicht zu einem 1-Elektronenschritt übergeht. Vorläufige Messungen von uns (10) an Phenylpolyenaldehyden und Phenylpolyenketonen ergaben, daß dieses Gleichgewicht noch abhängig ist von der Konjugationsgröße, indem es bei größerer Konjugation nach höherem pH verschoben wird. Wir kommen hierauf bei den folgenden Untersuchungen noch zurück.

Wir glauben aus unseren bisherigen Messungen schon jetzt folgenden Gesamtmechanismus annehmen zu können:

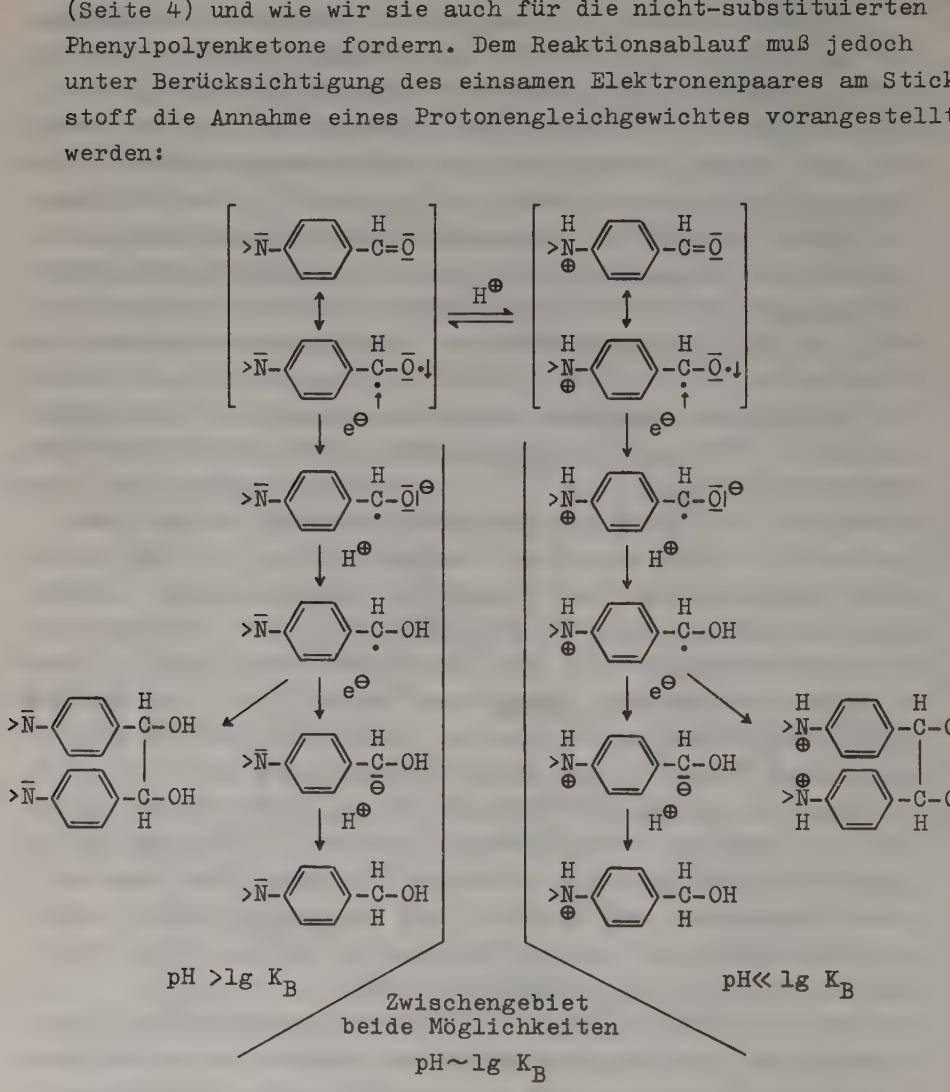


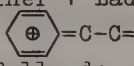
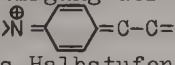
Somit ist das Reduktionsprodukt I) der wesentliche Teil der Reaktion, von dem, je nach dem pH und den Potentialbedingungen, die verschiedenen Endprodukte entstehen. Dieses Schema würde die nach unserer Meinung unbefriedigende Forderung von HOLLECK und KASTENING (5), daß die Reaktion mindestens zwei ganz verschiedene Primärmechanismen habe, beseitigen. Außerdem entfällt hier die Vorstellung des Protonengleichgewichtes.

FIELDS und BLOUT (11) haben - ohne Diskussion - angegeben, daß das Halbstufenpotential in dem Ausmaße positiver wird wie sich die langwellige Hauptbande bathochrom verschiebt. Wir haben früher (10) für Phenylpolyenaldehyde und -ketone gezeigt, daß eine lineare Abhängigkeit des Halbstufenpotentials mit der Frequenz der Grundbande besteht $\varepsilon_{1/2} = f(\tilde{\nu}_o)$. Die Messungen von FIELDS und BLOUT (11) an olefinischen Polyenaldehyden fügen sich ein. Dies ist auch weitgehend in Übereinstimmung mit Überlegungen von COULSON und CROWELL (7); diese sind der Meinung, daß der Ausgangszustand der Carbonylverbindung durch die Formulierung von LEWIS und CALVIN (12) gegeben ist und daß für das Radikal nach dem ersten Elektronenschritt das Elektronengas nach H. KUHN (13) anzusetzen wäre. Damit erhalten sie die Abhängigkeit $\varepsilon_{1/2} = f(j^{-1/2})$ (j = Zahl der konjugierten Doppelbindungen), die durch das Experiment bestätigt werden kann. Die Autoren haben, soweit wir erkennen können, bei dem Radikal nicht berücksichtigt, daß diesem eine Resonanzenergie zukommt, sodaß es noch gar nicht in dem Grundzustand des eindimensionalen Elektronengases sein kann. Nach BRÜCK und SCHEIBE (6) dürfte dieser Zusammenhang formal daher kommen, weil sich die n-π^* -Bande ähnlich mit der Konjugation verschieben muß wie die Hauptbande. Bisher liegen leider keine Angaben über den n-π^* -Übergang für konjugierte Aldehyde vor. Da gegenüber der scharfen n-π^* -Bande bei Crotonaldehyd, Acrolein, Phoron und Mesityloxyd schon beim Benzaldehyd der n-π^* -Übergang nicht mehr so scharf ausgeprägt ist, dürfte er bei den konjugierten Phenylpolyenaldehyden nur noch als Schulter zu erkennen sein. Wir kommen hierauf in der Diskussion zurück.

Der Einfluß der Konjugation und weiterer Resonanzeffekte kann im Falle der Phenylpolyenaldehyde und -ketone mit dem Halbstufenpotential vor allem auch an p-substituierten Verbindungen

untersucht werden. Hierbei interessierten uns die Verhältniss
p-Dimethylamino-substituierter, konjugierter Aldehyde und Ke
ne. Nach unserer Kenntnis liegt hier nur die Messung des p-An
nobenzaldehyds (indirekt) (14) und die des p-Dimethylamino-
benzaldehyds (15) vor.
Prinzipiell muß die gleiche Reaktionsfolge eintreten wie wir
sie bei den nicht-substituierten Phenylpolyenaldehyden annehm
(Seite 4) und wie wir sie auch für die nicht-substituierten
Phenylpolyenketone fordern. Dem Reaktionsablauf muß jedoch
unter Berücksichtigung des einsamen Elektronenpaares am Stick
stoff die Annahme eines Protonengleichgewichtes vorangestellt
werden:



Die Verhältnisse liegen hier also etwas komplizierter als die bei den reinen, konjugierten Aldehyden bzw. Ketonen. Je nach dem pH-Bereich in dem gemessen wird, sind ganz verschiedene Ausgangskörper vorhanden, einmal das Ammonium-Ion, zum anderen das tatsächliche Amin.
Im Falle des Ammonium-Ions muß man zunächst einmal annehmen, daß der "Rest"-Aldehyd bzw. das "Rest"-Keton übrig bleibt, d.h. man würde also erwarten, daß das Halbstufenpotential diesen entspräche. Nun hat aber KÄSBAUER (16) schon gezeigt, daß der Ammoniumkomplex gegenüber dem "Rest"-Aldehyd etwas kurzwellig verschoben ist und zwar um etwa 2000 cm^{-1}. Er hat dies damals so erklärt, daß die + Ladung am Stickstoff die Ausbildung einer + Ladung am Ring stört und damit der Anteil der Struktur  geringer wird; hierdurch tritt, wie hier im Falle des p-Dimethylaminozimtaldehyd-Komplexes, die kurzwellige Verschiebung ein. Nimmt man das als richtig an, so muß jetzt aber die Resonanz des entkoppelten Radikal-Elektrons am Kohlenstoff verstärkt und damit die Entkoppelung der C=O-Bindung erleichtert werden. Dies würde aber bedeuten, daß das Halbstufenpotential nach der Annahme von BRÜCK und SCHEIBE (6) positiver sein muß.
Für die reine Aminoverbindung müßte hingegen die optisch langwellig gegenüber einem isoelektronischen Aldehyd verschobene Bande durch die Beteiligung der N-Elektronen einen stärkeren Anteil der Struktur  und damit größere Basizität ergeben. Für das Halbstufenpotential wäre aber das Umgekehrte zu erwarten: Durch das Hineinsteuern der N-Elektronen wird jetzt die Entkoppelung erschwert, weil das Radikal-Elektron am Kohlenstoff nicht so leicht in die Resonanz einbezogen werden kann, da die Elektronendichte im Ring größer ist. Das Halbstufenpotential müßte jetzt also nach einem negativeren Wert gegenüber einem isoelektronischen, reinen Aldehyd verschoben sein.

II. Meßergebnisse

1. Polarographische Strom-Spannungskurven und Halbstufenpotentiale.

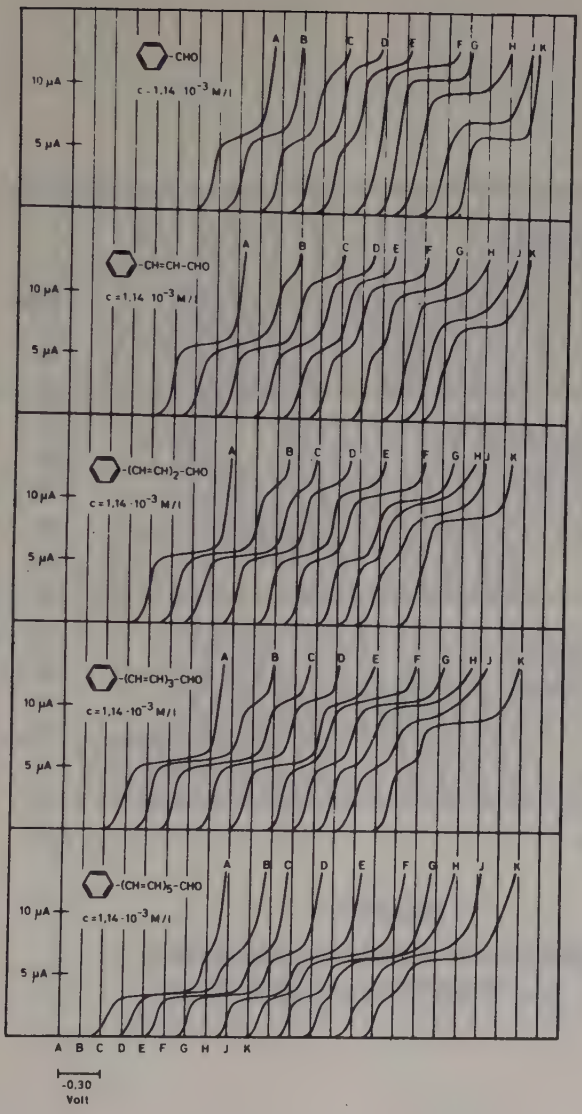
Die polarographischen Strom-Spannungskurven sind in den Abbildungen 1 bis 4 dargestellt. Einige Verbindungen, die bereits von anderen Autoren polarographisch untersucht worden sind, haben wir mitvermessen, um für alle Verbindungen die gleichen Untersuchungsbedingungen zu haben. Wir kommen hierauf in der Diskussion zurück.

Die Buchstabenfolge am unteren Rand der Abbildungen gibt den - aus zeichnungstechnischen Gründen verschobenen - jeweiligen Spannungsnullpunkt der bei entsprechendem pH vermessenen Verbindung wieder.

Die aus den Messungen ermittelten Halbstufenpotentiale für die Verbindungsreihen $Ph-(CH=CH)_n-CO-Ph$, $(CH_3)_2-\bar{N}-Ph-(CH=CH)_n-CHO$ und $(CH_3)_2-\bar{N}-Ph-(CH=CH)_n-CO-Ph$ sind in den Tabellen 1 bis 3 zusammengestellt. Die Werte für die Verbindungsreihen $Ph-(CH=CH)_n-CHO$ und $Ph-(CH=CH)_n-CO-CH_3$ wurden bereits in einer früheren Arbeit gebracht (10), jedoch sind, um den Zusammenhang zu wahren, die Halbstufenpotentiale bei pH 0 in der Tabelle 4 noch einmal aufgeführt.

Für die nicht-substituierten Verbindungsreihen $Ph-(CH=CH)_n-CHO$, $Ph-(CH=CH)_n-CO-CH_3$ und $Ph-(CH=CH)_n-CO-Ph$ ist aus den Polarogrammen zu ersehen:

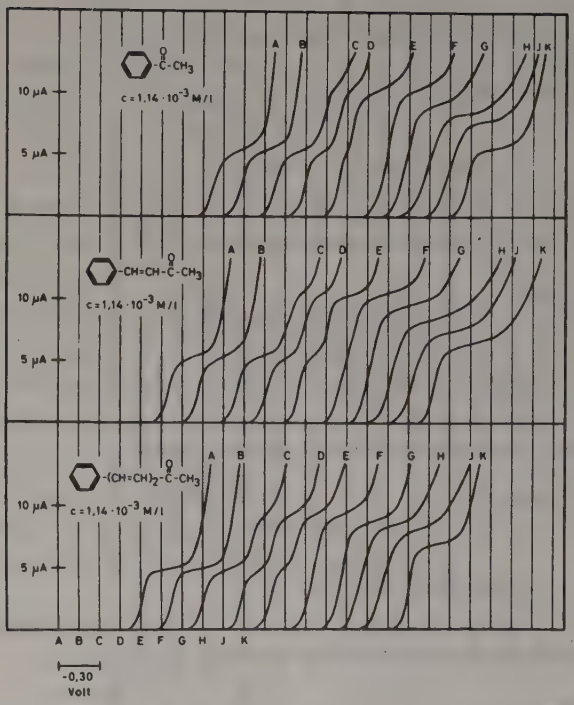
1. Das Halbstufenpotential für eine Stufe verschiebt sich mit dem pH nach negativeren Werten.
2. Von einem bestimmten pH ab findet man zunächst abgesetzt von der ersten Stufe eine zweite, die praktisch vom pH unabhängig ist und einem zweiten 1-Elektronenschritt zukommt.
3. Die beiden Stufen gehen bei allen untersuchten Verbindungen in eine doppelt so hohe Gesamtstufe über.
4. In stark alkalischen Lösungen geht der Diffusionsstrom wieder auf eine Gesamtstufe von geringerer Höhe zurück.
5. Mit steigender Konjugation wird das Halbstufenpotential positiver.



	pH
A	1,90
B	2,60
C	3,55
D	4,90
E	6,25
F	8,25
G	9,10
H	9,90
J	10,60
K	11,40

Abb. 1

Polarographische Stromspannungskurven
der Phenylpolyenaldehyde



	pH
A	1,90
B	2,60
C	3,55
D	4,90
E	6,25
F	8,25
G	9,10
H	9,90
J	10,60
K	11,40

Abb. 2

Polarographische Stromspannungskurven
der Phenylpolyenketone

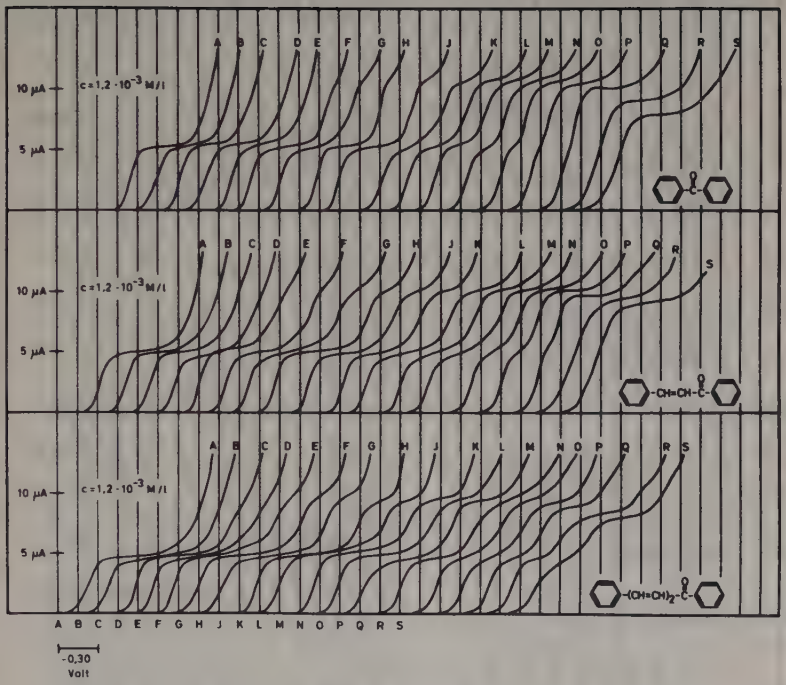


Abb. 3

Polarographische Stromspannungskurven
der Diphenylpolyenketone
(zugehörige pH-Werte siehe Tabelle 2)

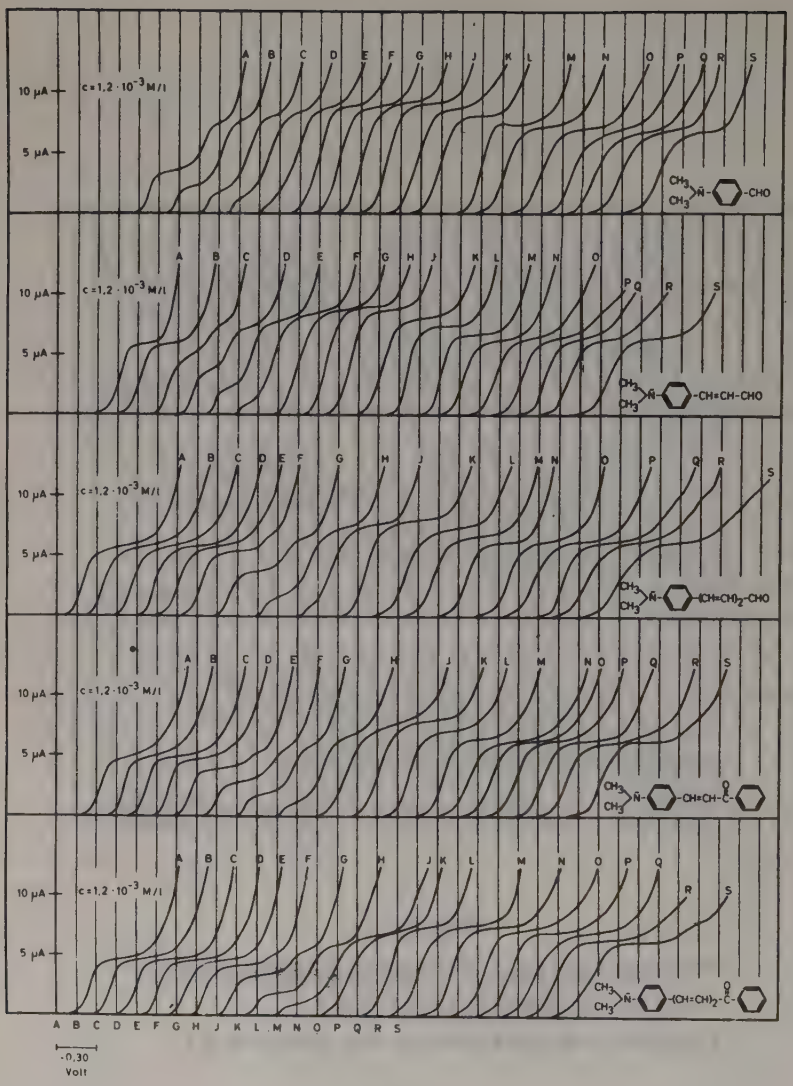


Abb. 4

Polarographische Stromspannungskurven der p-Dimethylaminophenylpolyenaldehyde und der p-Dimethylaminodiphenylpolyenketone (zugehörige pH-Werte siehe Tabelle 1 bzw.3)

Tabelle 1

	pH	p-DA-Benzaldehyd $-\varepsilon_{1/2}$ (Volt)		p-DA-Zimtaldehyd $-\varepsilon_{1/2}$ (Volt)		p-DA-Phenyldienal $-\varepsilon_{1/2}$ (Volt)	
A	0,092	0,68	1,08	0,45		0,20	
B	0,42	0,73	1,08	0,47		0,22	
C	0,88	0,82	1,11	0,52	0,77	0,27	
D	1,09	0,85	1,13	0,57	0,81	0,29	
E	1,38	0,94	1,18	0,58	0,84	0,32	
F	1,66		1,19	0,62	0,86	0,33	0,82
G	2,00		1,20		0,89	0,40	0,82
H	2,75		1,22		0,96	0,52	0,85
J	3,00		1,25		1,00	0,65	0,82
K	4,45		1,33		1,09		0,97
L	5,05		1,35		1,11		1,12
M	5,80		1,50		1,21		1,17
N	6,60		1,53		1,22		1,27
O	8,10		1,64		1,31		1,43
P	8,80		1,72		1,37		1,47
Q	9,90		1,75		1,39		1,55
R	10,60		1,80		1,41		1,57
S	11,80		1,90		1,56		1,67

Tabelle 2

		Benzophenon		Benzal-acetophenon		Cinnamal-acetophenon	
	pH	$-\varepsilon_{1/2}$ (Volt)		$-\varepsilon_{1/2}$ (Volt)		$-\varepsilon_{1/2}$ (Volt)	
A	0,092	0,55		0,32		0,23	
B	0,42	0,59		0,36		0,24	
C	0,88	0,62		0,40		0,27	1,00
D	1,09	0,67		0,42		0,27	1,00
E	1,38	0,69		0,46		0,28	1,02
F	1,66	0,69	1,26	0,50	1,13	0,30	1,13
G	2,00	0,76	1,29	0,53	1,19	0,33	1,17
H	2,75	0,88	1,35	0,57	1,26	0,39	1,19
J	3,00	0,89	1,44	0,67	1,30	0,45	1,23
K	4,45	1,07	1,52	0,78	1,34	0,56	1,26
L	5,05	1,11	1,55	0,80	1,42	0,59	1,28
M	5,80	1,16	1,55	0,91	1,45	0,64	1,29
N	6,60	1,25	1,54	0,96	1,47	0,77	1,31
O	8,10	1,34	1,55	1,14	1,45	0,85	1,35
P	8,80	1,42	1,57	1,22	1,45	0,92	1,36
Q	9,90	1,50	1,62	1,32	1,47	0,97	1,37
R	10,60		1,63		1,46	1,00	1,39
S	11,80		1,62		1,48	1,02	1,42

Tabelle 3

		p-DA-Benzal-acetophenon		p-DA-Cinnamal-acetophenon	
	pH	$-\varepsilon_{1/2}$ (Volt)		$-\varepsilon_{1/2}$ (Volt)	
A	0,092	0,33		0,25	
B	0,42	0,35		0,26	
C	0,88	0,38		0,30	
D	1,09	0,40		0,32	
E	1,38	0,41	0,84	0,37	
F	1,66	0,45	0,87	0,37	0,82
G	2,00	0,52	0,87	0,41	0,84
H	2,75	0,64	0,92	0,45	0,85
J	3,00		0,96	0,49	0,88
K	4,45		1,07		0,80
L	5,05		1,14		1,00
M	5,80		1,24		1,07
N	6,60		1,29		1,16
O	8,10		1,31		1,25
P	8,80		1,34		1,33
Q	9,90		1,38		1,33
R	10,60		1,41		1,36
S	11,80		1,51		1,48

Bei den Verbindungen $(CH_3)_2-\bar{N}-Ph-(CH=CH)_n-CHO$ und $(CH_3)_2-\bar{N}-Ph-(CH=CH)_n-CO-Ph$ kann man erkennen:

1. Das Halbstufenpotential verschiebt sich für eine Stufe ebenfalls mit dem pH nach negativerem Potential.
2. Von einem bestimmten pH ab - und zwar im Gegensatz zu den nicht-substituierten Verbindungsreihen bereits bei noch hoher H^+-Konzentration - zeigt sich ebenfalls eine zweite Stufe, die jedoch vom pH abhängig ist.
3. Die beiden Stufen gehen auch hier in eine Gesamtstufe über, wobei jedoch zuerst die erste Stufe sukzessive kleiner, die zweite dagegen größer wird.
4. In alkalischer Lösung geht die Gesamtstufe allmählich auf eine geringere Stufenhöhe zurück.

2. pH-Abhängigkeit der Halbstufenpotentiale.

Die pH-Abhängigkeit der Halbstufenpotentiale ist in Abb. 5 (Aldehyde) und Abb. 6 (Ketone) dargestellt. Es ergeben sich innerhalb der Fehlergrenzen Geraden. Es ist auch deutlich zu erkennen, daß das Halbstufenpotential der zweiten Stufe für die nicht-substituierten Phenylpolyenaldehyde und Phenylpolyenketone weitgehend pH-unabhängig ist, wie es für einen irreversiblen Schritt gefordert wird. (Das gilt auch für Phenylheptatrienal und Phenylundecapentaenal bzw. für die Phenyl-Methyl-Ketone mit n = 0, 1, 2; auf eine Darstellung analog Abb. 5 bzw. 6 haben wir verzichtet).

Die lineare Gleichung

(Gl.1) $$\varepsilon_{1/2} = \varepsilon_{1/2}^{o} + b \cdot pH \ ,$$

wobei $\varepsilon_{1/2}^{o}$ das Halbstufenpotential bei pH 0 ist, führt im einzelnen zu den in Tabelle 4 angegebenen Konstanten b. Aus den Kurven für offenkettige Polyenaldehyde von FIELDS und BLOUT (11) berechneten wir die, ebenfalls in der Tabelle 4 angegebenen, Konstanten.

Bei den p-Dimethylaminoaldehyden und -ketonen sind, unter Vorwegnahme der späteren Beweisführung, die jeweilige Ammoniumverbindung und die eigentliche Verbindung getrennt angegeben.

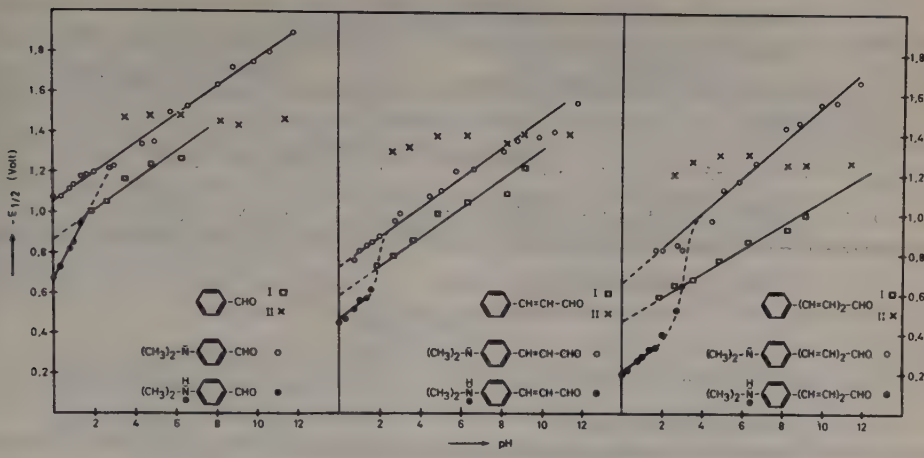


Abb. 5
pH-Abhängigkeit des Halbstufenpotentials
(Aldehyde)

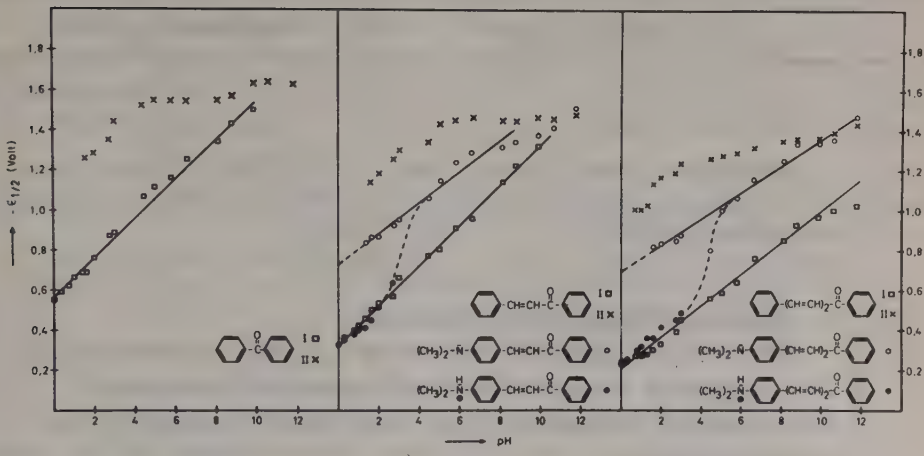


Abb. 6
pH-Abhängigkeit des Halbstufenpotentials
(Ketone)

Tabelle 4

	$Ph-(CH=CH)_n-CHO$					$Ph-(CH=CH)_n-CO-Ph$		
n	0	1	2	3	5	0	1	2
$-\varepsilon^{o}_{1/2}$	0,91	0,63	0,47	0,31	0,21	0,55	0,32	0,23
b	0,061	0,064	0,060	0,060	0,060	0,10	0,093	0,071
	$(CH_3)_2-\bar{N}-Ph-(CH=CH)_n-CHO$					$(CH_3)_2-\bar{N}-Ph-(CH=CH)_n-CO-Ph$		
n	0	1	2				1	2
$-\varepsilon^{o}_{1/2}$	1,08	0,73	0,66				0,72	0,69
b	0,067	0,069	0,086				0,078	0,066
	$(CH_3)_2-\overset{H}{\underset{\oplus}{N}}-Ph-(CH=CH)_n-CHO$					$(CH_3)_2-\overset{H}{\underset{\oplus}{N}}-Ph-(CH=CH)_n-CO-Ph$		
n	0	1	2				1	2
$-\varepsilon^{o}_{1/2}$	0,68	0,45	0,20				0,33	0,25
b	(0,16)	0,088	0,080				0,085	0,075
	$CH_3-(CH=CH)_n-CHO$ x)					$Ph-(CH=CH)_n-CO-CH_3$		
n	1	2	3	4	5	0	1	2
$-\varepsilon^{o}_{1/2}$	0,84	0,60	0,45	0,35	0,28	0,99	0,67	0,47
b	0,056	0,060	0,060	0,058	0,062	0,075	0,078	0,078

x) FIELDS und BLOUT (11) ($\varepsilon^{o}_{1/2}$ in Volt)

3. Zahl der anteiligen Elektronen

Für die polarographische Reduktion bei konstantem pH läßt sich das Potential am Hg-Tropfen mit dem gerade herrschenden Diffusionsstrom durch die Gleichung in Beziehung bringen

(Gl.2) $$\varepsilon = \varepsilon_{1/2} - \frac{RT}{n_e F} \log \frac{i_g}{i_d - i_g}$$

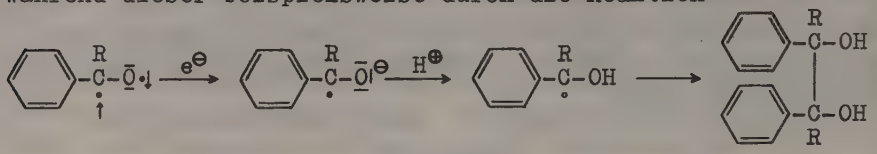
Hierin ist ϵ in Volt das an der betreffenden Stelle der Kurve vorhandene Potential, i_g die zugehörige, gemessene Stromstärke und i_d der aus der Messung zu entnehmende Diffusionsstrom. Man kann auf diese Weise die Zahl der zur Reduktion benötigten Elektronen berechnen.
Die Auswertung der Kurven im Hinblick auf die Zahl n_e ergibt mit RT/F = 0,059 für Zimmertemperatur die in Tabelle 5 angegebenen Werte.

Tabelle 5

Zahl der anteiligen Elektronen für die erste Stufe

	Ph-$(CH{=}CH)_n$-CO-Ph		Ph-$(CH{=}CH)_n$-CHO	
n	$\bar{n}_e$		$\bar{n}_e$	
0	0,92		1,12	
1	0,83	Mittel:	0,96	
2	0,70	0,82	0,98	
3	-		0,98	Mittel:
5	-		1,03	1,01
	$(CH_3)_2$-$\bar{N}$-Ph-$(CH{=}CH)_n$-CO-Ph		$(CH_3)_2$-$\bar{N}$-Ph-$(CH{=}CH)_n$-CHO	
n	$\bar{n}_e$		$\bar{n}_e$	
0	-		1,38	
1	1,32	Mittel:	1,42	Mittel:
2	1,34	1,33	1,29	1,36
	$(CH_3)_2$-$\overset{H}{\underset{\oplus}{N}}$-Ph-$(CH{=}CH)_n$-CO-Ph		$(CH_3)_2$-$\overset{H}{\underset{\oplus}{N}}$-Ph-$(CH{=}CH)_n$-CHO	
n	$\bar{n}_e$		$\bar{n}_e$	
0	-		1,10	
1	1,12	Mittel:	1,07	Mittel:
2	1,10	1,11	1,14	1,10
	Ph-$(CH{=}CH)_n$-CO-CH_3			
n	$\bar{n}_e$			
0	1,00			
1	1,10	Mittel:		
2	0,98	1,02		

Für den ersten Reduktionsschritt erhält man so eine 1-Elektronenanlagerung, lediglich die reinen p-Dimethylaminoverbindungen ergeben einen etwas höheren Wert; die Ammoniumverbindungen dagegen zeigen wiederum einen 1-Elektronenschritt. Während dieser beispielsweise durch die Reaktion



mit der Dimerisation zu verstehen ist, wäre es möglich, daß die reinen p-Dimethylaminoaldehyde bzw. -ketone diese Dimerisation weniger zeigen, wodurch die größere Elektronenanteiligkeit vielleicht zu verstehen wäre.

4. Diffusionskoeffizienten.

Wir haben weiterhin die Diffusionskoeffizienten ermittelt, wozu wir die Gleichung nach D. ILKOVIC (17) verwendeten:

$$(Gl.3) \qquad D^{1/2} = \frac{i_d}{0{,}607 \cdot n \cdot F \cdot c \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}}$$

Es bedeuten:

D = Diffusionskoeffizient des reduzierbaren Stoffes;
i_d = Stärke des Diffusionsstromes in µA;
n = elektrochemische Wertigkeit (1);
c = Konzentration des Stoffes in mMol/l;
m = Menge/Sekunde aus der Kapillare ausfließendes Quecksilber in mg/sec (4,29);
t = Tropfzeit in Sekunden (2,4).

Die Gleichung ist zwar nicht vollkommen exakt, jedoch sind die Korrekturen, worauf v. STACKELBERG (1) hinweist, nur in Spezialfällen notwendig, da sie Korrekturen in zweiter Näherung sind.

Die Berechnung führt zu den Werten der Tabellen 6 und 7. In der Tabelle 6 sind für die nicht-substituierten Verbindungen auch die Mittelwerte der aus den Stromspannungskurven ermittelten Diffusionsstromstärken angegeben. Für die p-Dimethylaminoverbindungen (Tabelle 7) ergibt sich mit steigendem pH ein höherer Diffusionsstrom und damit ein größerer Diffusionskoeffizient; auf diese Tatsache kommen wir noch zurück.

Tabelle 6

$Ph-(CH=CH)_n-CHO$			$Ph-(CH=CH)_n-CO-Ph$		
n	i_d (µA)	$D \cdot 10^{-6}$ ($cm^2 sec^{-1}$)	n	i_d (µA)	$D \cdot 10^{-6}$ ($cm^2 sec^{-1}$)
0	6,1	8,4	0	5,3	5,7
1	5,9	7,8	1	4,9	5,4
2	5,6	7,2	2	4,7	4,6
3	5,4	6,6			
5	3,3	2,5			
$CH_3-(CH=CH)_n-CHO$ x)			$Ph-(CH=CH)_n-CO-CH_3$		
n	i_d (µA)	$D \cdot 10^{-6}$ ($cm^2 sec^{-1}$)	n	i_d (µA)	$D \cdot 10^{-6}$ ($cm^2 sec^{-1}$)
1	-	6,1	0	5,3	6,1
2	-	5,3	1	5,5	6,7
3	-	5,1	2	4,9	5,4
4	-	4,3			
5	-	4,2			

x) FIELDS und BLOUT (11)

Tabelle 7

$(CH_3)_2$-$\bar{N}$-Ph-CHO			$(CH_3)_2$-$\bar{N}$-Ph-CH=CH-CHO		
pH	i_d (µA)	$D \cdot 10^{-6}$ ($cm^2 sec^{-1}$)	pH	i_d (µA)	$D \cdot 10^{-6}$ ($cm^2 sec^{-1}$)
0,092	3,5	9,8	0,88	1,8	10,5
0,42	5,0	10,9	1,09	3,2	11,6
0,88	5,9	11,5	1,38	5,5	13,2
1,09	6,8	12,5	1,66	7,0	14,3
1,38	8,0	13,6			
$(CH_3)_2$-$\bar{N}$-Ph-$(CH=CH)_2$-CHO					
pH	i_d (µA)	$D \cdot 10^{-6}$ ($cm^2 sec^{-1}$)			
1,66	0,6	7,5			
2,00	2,6	8,8			
2,75	5,3	9,8			
3,00	6,6	10,3			
$(CH_3)_2$-$\bar{N}$-Ph-CH=CH-CO-Ph			$(CH_3)_2$-$\bar{N}$-Ph-$(CH=CH)_2$-CO-Ph		
pH	i_d (µA)	$D \cdot 10^{-6}$ ($cm^2 sec^{-1}$)	pH	i_d (µA)	$D \cdot 10^{-6}$ ($cm^2 sec^{-1}$)
1,38	1,3	8,1	1,66	0,7	8,7
1,66	2,7	9,0	2,00	1,9	9,0
2,00	4,1	9,4	2,75	4,0	9,5
2,75	5,4	10,3	3,00	5,6	10,4

III. Diskussion

Die Diskussion der Ergebnisse unterteilen wir zum besseren Verständnis in zwei Abschnitte und wählen als jeweilige Begrenzung das polarographische Verhalten in einem bestimmten pH-Gebiet.

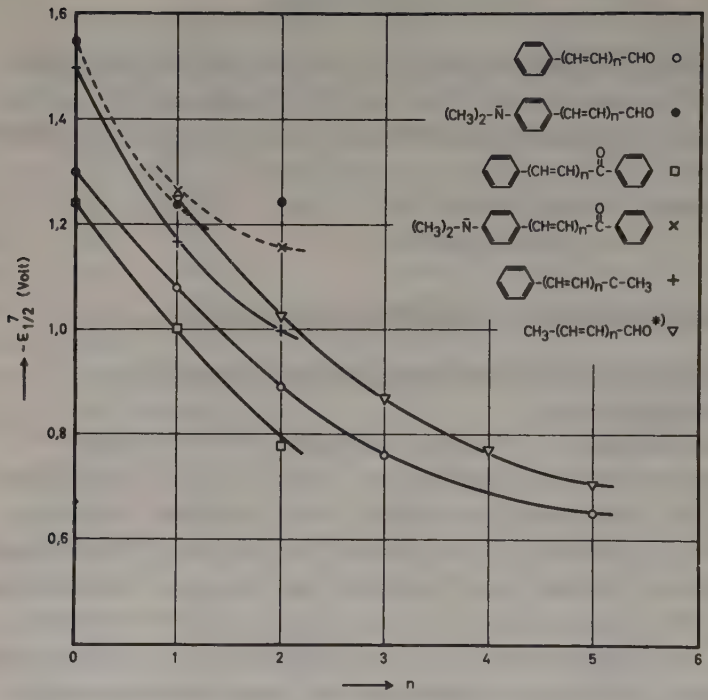
Wir betrachten A) das pH-Gebiet 0 - 10
B) das pH-Gebiet >10

A) Das polarographische Verhalten im pH-Gebiet 0 - 10.

1. Die nicht-substituierten Phenylpolyenaldehyde und Phenylpolyenketone.

Diese Verbindungen zeigen im pH-Gebiet 0 - 10 einen 1-Elektronen-Reduktionsschritt bzw. zwei 1-Elektronen-Reduktionsschritte, von denen der erste, entsprechend Abbildung 5 und 6, vom pH abhängig, der zweite weitgehend pH-unabhängig ist. Beide sind jedoch eine Funktion der Zahl der Konjuenbindungen, in Übereinstimmung mit den Angaben von FIELDS und BLOUT (11) an offenkettigen Polyenaldehyden. Die Überlegungen von BRÜCK und SCHEIBE (6) hinsichtlich des Zusammenhangs zwischen der Carbonylentkoppelungsbande (n-π -Übergang) und dem Halbstufenpotential fordern ebenfalls dieses Verhalten, was im Folgenden für die Konjuenaldehyde auch gezeigt wird. In Abbildung 7 ist die Abhängigkeit des ersten 1-Elektronenschrittes von der Zahl der Konjuenbindungen dargestellt.

Es war von FIELDS und BLOUT (11) gezeigt worden, daß für den ersten 1-Elektronen-Reduktionsschritt empirisch die Beziehung $\epsilon_{1/2} = f\,(n^{-1/2})$ besteht, welche der Abhängigkeit für den ersten Elektronensprung $\lambda_{max} = f\,(n^{-1/2})$ nach HAUSER und KUHN (18) entspricht. Dieser Zusammenhang bedeutet jedoch nicht, daß das Halbstufenpotential direkt mit dem ersten Elektronensprung gekoppelt ist, sondern zunächst lediglich, daß die gleichen Ursachen, welche die Verschiebung der Hauptbande ergeben, auch Einfluß auf das Halbstufenpotential haben.



*) FIELDS und BLOUT (11)

Abb. 7

Potential der ersten Halbstufe in Abhängigkeit von der Zahl der -C=C-Bindungen bei pH 7.

COULSON und CROWELL (7) haben versucht diese Abhängigkeit theoretisch zu erfassen. Bei der Deutung des Zusammenhangs zwischen der Energie des Grundzustandes des jeweiligen Moleküls, dem des Radikals und dem Halbstufenpotential, gehen sie von der Annahme aus, daß die Reaktion

$$R\text{-}(CH{=}CH)_n\text{-}CH{=}\bar{\underline{O}} \xrightarrow{e^{\ominus}} R\text{-}(CH{=}CH)_n\text{-}\dot{C}H\text{-}\bar{\underline{O}}|^{\ominus} \xrightarrow{H^{\oplus}} R\text{-}(CH{=}CH)_n\text{-}CH\text{-}OH \quad (B)$$

A B

wie folgt gegeben sei:

Für A gelte für die Energielage des Grundzustandes die von LEWIS und CALVIN (12) gegebene Formel für Resonatoren:

(Gl.1) $$E_N = K\sqrt{\frac{1}{n}}$$ (n = Zahl d. Doppelbindungen)

Für B soll das ideale eindimensionale Elektronengas gelten:

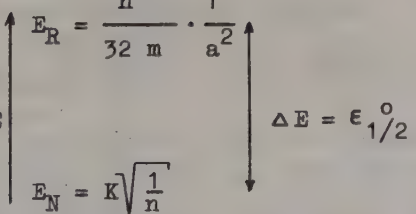
(Gl.2) $$E_R = \frac{h^2}{8\,m} \cdot \frac{N^2/4}{L^2}$$

(Gl.3) $$E_R = \frac{h^2}{8\,m} \cdot \frac{N^2/4}{N^2 a^2}$$

(N = Zahl d. π-Elektronen;
L = Länge d.Kette = a · N;
a = Abstand d. 1 1/2-fach-Bindung -C=C-)

(Gl.4) $$E_R = \frac{h^2}{8\,m\,4} \cdot \frac{1}{a^2}$$

Somit sollte sein:



und damit

(Gl.5) $$\Delta E = K\sqrt{\frac{1}{n}} - \frac{h^2}{32\,m\,a^2} = \varepsilon^{\circ}_{1/2}$$ (für Normal-H_2-Elektrode);

Da $\frac{h^2}{32\,m\,a^2}$ konstant ist (=K'), gilt:

(Gl.6) $$\Delta E = K\sqrt{\frac{1}{n}} - K'$$ und

(Gl.7) $$\Delta E = f\left(\frac{1}{n^{1/2}}\right) = \varepsilon^{\circ}_{1/2}$$;

Der funktionelle Zusammenhang ist experimentell weitgehend erfüllt wie in den Abbildungen 8, 9, 10 und 11 an den Phenylpolyenaldehyden, den offenkettigen Polyenaldehyden von FIELDS und BLOUT (11) und den Phenylpolyenketonen gezeigt ist. Es würde hier das gleiche gelten wie für die Hauptbande mit $\tilde{\nu} = f\left(\frac{1}{n^{1/2}}\right)$.

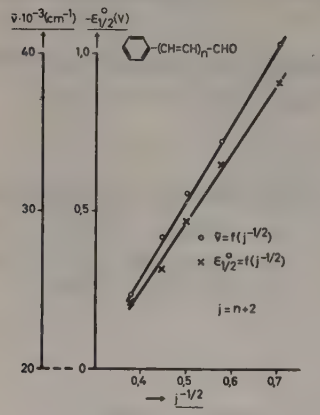


Abb. 8

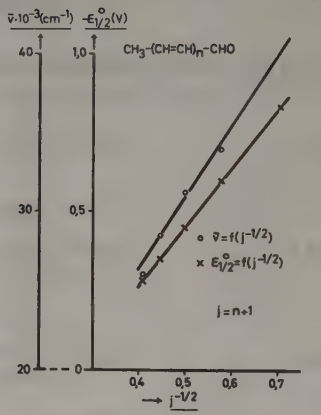


Abb. 9

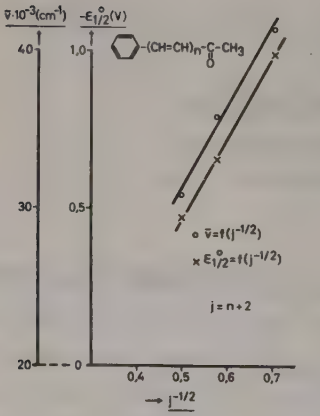


Abb. 10

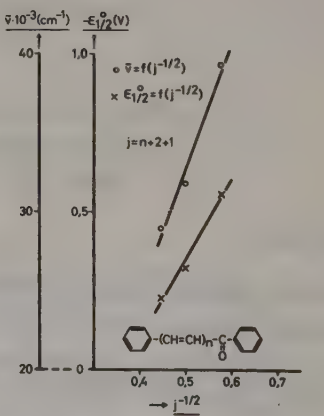


Abb. 11

Zusammenhang zwischen der Zahl der π-Elektronen-Resonatoren und dem Halbstufenpotential bzw. der Grundfrequenz für N/2 ⟶ N/2+1

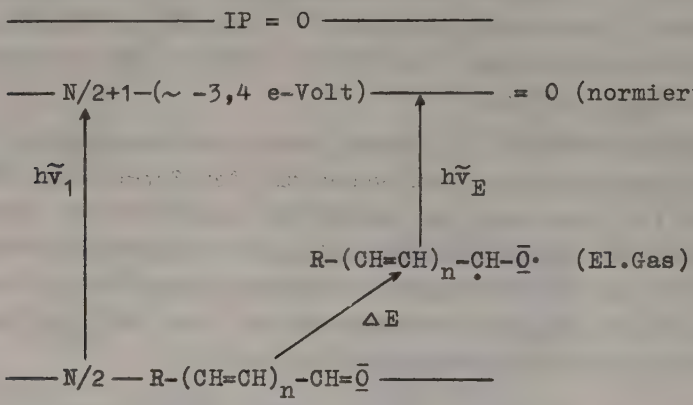
In den Abbildungen ist als Abszisse $j^{-1/2}$ gewählt. Hierbei sind für die C=O-Bindung und den Ring jeweils 1 Doppelbindung formal eingesetzt.
Für die Phenyl-Phenyl-Ketone ist die Darstellung nicht ganz so einfach, weil bei diesen Verbindungen die Carbonylgruppe deutlich gekreuzt ist und sich das Resonanzsystem zugleich über die Begrenzung der beiden Phenylringe erstreckt (vergl. Teil II: UR-Untersuchungen). Wir haben einmal rein phänomenologisch und formal die Zahl der Doppelbindungen für die Ringe mit je 1 und für die Carbonylgruppe mit 1 addiert, sodaß sich $j = n + 2 + 1$ ergibt. Die Abhängigkeit ist in Abbildung 11 angegeben. Gegenüber gleichem $j^{-1/2}$ bei den Aldehyden und Phenyl-Methyl-Ketonen liegt hier jeweils $\tilde{\nu}$ bei höheren, $\varepsilon^{o}_{1/2}$ bei tieferen Werten.

COULSON und CROWELL (7) haben jedoch nur formelmäßig den Zusammenhang betrachtet und weder mit der Formel von LEWIS und CALVIN (12) noch mit der von HAUSER und KUHN (18) direkt gerechnet. Sie haben vielmehr lediglich die beiden Konstanten K und K' aus den Messungen der Halbstufenpotentiale ermittelt und gezeigt, daß ein Zusammenhang mit der Zahl der Konjuenbindungen über Gruppenkonstanten besteht:

(Gl.8) $$\varepsilon^{o}_{1/2} = 0{,}406 - 1{,}800 \,/\sqrt{\Sigma c_i}$$

Wir haben nun einige Bedenken gegen den Ansatz des Elektronengases, insbesondere weil BRÜCK und SCHEIBE (6) gezeigt haben, daß die Entkoppelungsbande der C=O-Bindung mit $\varepsilon^{o}_{1/2}$ verknüpft ist. Man kann nun eine andere Darstellung, bei der außer dem Elektronengas nur experimentelle Größen verwendet werden, wählen und die Annahme von LEWIS und CALVIN (12) umgehen. Es dürfte somit möglich sein, die Überlegungen von COULSON und CROWELL (7) zu prüfen.
Sowohl für den Radikalzustand als auch für den Normalzustand des Moleküls muß die Wasserstoffähnlichkeit nach SCHEIBE (19) gelten, d.h. der erste angeregte Zustand (N/2→N/2+1), gleichgültig um welches Molekül oder Radikal es sich handelt, muß

an der gleichen Stelle liegen (~ -3,4 e-Volt unter dem Ionisierungspotential = 0). Damit ist aber eine weitgehende Normierung möglich, indem der erste angeregte Zustand jetzt gleich 0 gesetzt werden kann. Für das normale Molekül kann man die Hauptbande einsetzen und die normale Energielage bestimmen. Zum anderen setzt man das Elektronengas für ein Radikal an, das eine Doppelbindung und ein Elektron weniger hat als das Molekül im Grundzustand. Dabei sei angenommen, daß das Radikal-Elektron am Carbonylsauerstoff vom Konjuen-Rest völlig abgetrennt sei:



Es müßte dann $h\tilde{\nu}_1 - h\tilde{\nu}_E$ zumindest für Konjuenmoleküle zunächst sich gleichsinnig mit $\varepsilon^{\circ}_{1/2}$ ändern. Für das Radikal wird dabei angenommen, daß zwischen den Radikal-Elektronen keine wesentliche Überlappung stattfindet und das Elektronengas etwa für

$$R\text{-}CH{=}CH\text{-}\dot{C}H\text{-}\bar{O}\cdot \longleftrightarrow R\text{-}\dot{C}H\text{-}CH{=}CH\text{-}\bar{O}\cdot$$

tatsächlich ohne Zusatzannahme gültig ist.

In der folgenden Tabelle (Tabelle 8) sind angegeben:

1) Der 1. Elektronensprung für den Grundaldehyd ($h\tilde{\nu}_1$) in e-Vol
2) Das Elektronengas des Radikals ($h\tilde{\nu}_E$) in e-Volt.
3) Die Differenz $h\tilde{\nu}_1 - h\tilde{\nu}_E$ in e-Volt (ΔE).
4) Das Halbstufenpotential $-\varepsilon^{\circ}_{1/2}$, bezogen auf die n-$H_2$-Elektrode, in Volt.
5) Die Differenz $(h\tilde{\nu}_1 - h\tilde{\nu}_E) - (-\varepsilon^{\circ}_{1/2})$ in e-Volt (Abweichung des Radikalniveaus vom eindimensionalen Elektronengases).

Mit der Annahme, daß die Differenz $h\tilde{\nu}_1 - (-\varepsilon_{1/2})$ der Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand des Polyenaldehyds und dem Radikalzustand entspricht, würden sich für die tatsächliche Energie des 1. Elektronensprunges des Radikals die Werte der Spalte 6) ergeben ($h\tilde{\nu}_R$).

Tabelle 8

Ph-(CH=CH)$_n$-CHO						
	1)	2)	3)	4)	5)	6)
n	$h\tilde{\nu}_1$ e-Volt	$h\tilde{\nu}_E$ e-Volt	ΔE e-Volt	$-\varepsilon^{o}_{1/2}$ Volt	$\Delta E - \varepsilon^{o}_{1/2}$ e-Volt	$h\tilde{\nu}_R$ e-Volt
0	(5,20	4,81	0,39	1,16	0,77)	
1	4,58	3,25	1,33	0,88	0,45	3,70
2	3,83	2,46	1,37	0,72	0,65	3,11
3	3,52	1,93	1,59	0,56	1,03	2,96
5	3,05	1,39	1,66	0,46	1,20	2,59

Auf Grund dieser Ergebnisse möchten wir annehmen, daß, wenn man überhaupt die Überlegung von COULSON und CROWELL (7) heranziehen darf, der radikalische Zustand eine Sonderenergie besitzt und nicht als eindimensionales Elektronengas vorliegt. COULSON und CROWELL (7) konnten in ihrer Arbeit diese Überprüfung nicht durchführen, weil die Normierung des ersten Niveaus über die Wasserstoffähnlichkeit damals noch nicht möglich war. Lediglich die Feststellung der Abhängigkeit des Halbstufenpotentials nach $\varepsilon^{o}_{1/2} = f\,(j^{-1/2})$ genügt aber nicht um den 1. Elektronensprung als notwendig für den Gang des Halbstufenpotentials und diese selbst anzuerkennen. Da für Radikale durchaus eine Sonderenergie und damit letzten Endes auch eine Störenergie im Sinne des Elektronengases vorhanden sein kann, wäre die Darstellung unter deren Berücksichtigung möglich. Damit wäre aber die Elektronengasformel von COULSON und CROWELL (7) entsprechend zu korrigieren. Wir wollen dies nicht weiter behandeln, weil BRÜCK und SCHEIBE (6) in der

Zwischenzeit gezeigt haben, daß die Entkoppelung der Carbonylbindung der Schlüssel zur Deutung des Halbstufenpotentials bei der Reduktion der Carbonylgruppe ist. Die Abhängigkeit $\varepsilon^{o}_{1/2} = f\,(j^{-1/2})$ ist durchaus vorhanden, jedoch wohl nur deshalb, weil sich die C=O-Entkoppelungsbande ebenfalls mit der Zahl der Konjuenbindungen langwellig verschiebt, wenn diese auch mit steigender Konjugation geringer ist als die der wesentlich stärkeren Hauptbande.

Für den Zusammenhang zwischen der Entkoppelungsbande (n-π-Übergang an der C=O-Gruppe), π-Trennungsenergie ($h\tilde{\nu}$, π-TE) und dem 1. Halbstufenpotential sei das folgende Schema nach BRÜCK und SCHEIBE (6) mit einem Aldehyd übernommen:

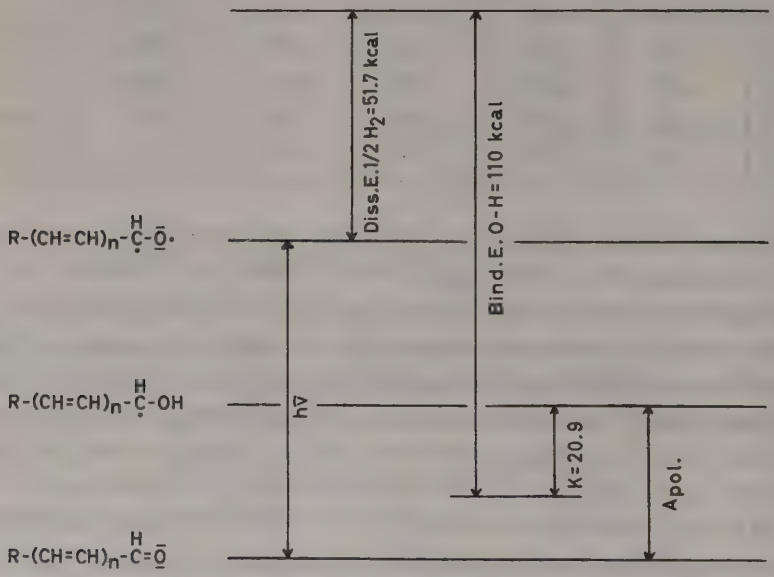


Abb. 12
Lichtabsorption $h\tilde{\nu}$ und Reduktionsarbeit A
(nach BRÜCK und SCHEIBE (6)).

Dafür gilt folgende Überlegung:

Der erste Schritt an der Tropfelektrode ist

$$>C=\underline{O} + 1/2\ H_2 \longrightarrow >C-OH;$$

für ihn gilt die Wärmetönung

(Gl.9) $W = - \pi - TE - 1/2$ Diss.E.(H_2) + O-H-Bind.E.

Das für pH 7 ermittelte Potential ist auf die n-H_2-Elektrode zu beziehen; dieses entspricht dann der Reaktionsarbeit

(Gl.10) $$A = W - T\Delta S\ .$$

Für $T\Delta S$ kann für die oben angegebene Reaktion $-T\Delta S = 5$ kcal gesetzt werden. Für die Umrechnung der Wärmetönung auf die polarographisch gemessene Arbeit A für pH 7 ist noch eine Konstante K = 20,9 kcal einzusetzen. Es gilt dann mit BRÜCK und SCHEIBE (6):

(Gl.11) $- \pi - TE - 1/2$ Diss.E.(H_2) + O-H-Bind.E. $- K = - A_{polar.}$

Setzt man ein: 1/2 Diss.E.(H_2) = 51,7 kcal;
O-H-Bind.E. = 110 kcal;
K = 20,9 kcal;

so erhält man:

(Gl.12) $$-\pi - TE + 38{,}6 \text{ kcal} = - A_{polar.},$$

wie es das vorstehende Schema vorschreibt.

Wir haben nun mit den $\varepsilon_{1/2}$-Werten bei pH 7 einmal die π-Trennungsenergien für unsere Verbindungen berechnet und erhalten die in Tabelle 9 angegebenen Werte.
Gleichzeitig haben wir die Absorption des Zimtaldehyds, des 7-Phenylheptatrienals und des 11-Phenylundecapentaenals in 1,4-Dioxan-Wasser (1:1) vermessen. Die schwache Bande des n-π-Übergangs ist bei diesen zu erkennen. Sie verschiebt sich mit der Konjugation langwellig. Die Energiewerte sind in Tabelle 9, Spalte 5) angegeben. Für die optische π-Trennungsenergie wurde in Anlehnung an BRÜCK und SCHEIBE (6) die Wellenlänge auf dem langwelligen Ast genommen bei dem $\lg \varepsilon = \lg \varepsilon_{max} - 1{,}3$ ist. Der Grund hierfür ist, daß das gemessene Maximum nicht dem O-O-Übergang selbst entspricht. Die so ermittelten Trennungs-

Tabelle 9

Aus den Halbstufenpotentialen berechnete und durch optische Vermessung erhaltene π-Trennungsenergien für die Reihe

$Ph-(CH=CH)_n-CHO$				
1)	2)	3)	4)	5)
n	$\varepsilon_{1/2}$ kcal	π-TE kcal	$\pi\text{-TE}_{opt.}$ kcal	$h\tilde{\nu}$ n-π kcal
0	31,2	69,8	77,5	86,0
1	25,1	63,7	73,3	77,0
2	20,5	58,6	-	-
3	17,8	56,4	55,9	58,7
5	14,9	53,5	50,4	54,3

-energien sind in Spalte 4) der Tabelle 9 angegeben.
Für Benzaldehyd wurde der Literaturwert bei 330 mμ verwendet. Für Crotonaldehyd ergibt sich mit dem Halbstufenpotential von FIELDS und BLOUT (11) $\varepsilon_{1/2}^{7}$ = 28,9 kcal die π-Trennungsenergie zu π-TE = 67,5 kcal. Aus der Bande mit λ_{max} = 330 mμ erhält man mit der Korrektur für den 0-0-Übergang mit λ_{max} = 395 mμ die π-Trennungsenergie zu π-TE = 72,8 kcal und somit eine Differenz von 5,3 kcal.

Für die Ketone ergeben sich mit unseren Messungen die folgenden Daten:

Tabelle 10

Aus den Halbstufenpotentialen berechnete π-Trennungsenergien für die Reihen

	$Ph-(CH=CH)_n-CO-CH_3$		$Ph-(CH=CH)_n-CO-Ph$	
n	$\varepsilon_{1/2}$ kcal	π-TE kcal	$\varepsilon_{1/2}$ kcal	π-TE kcal
0	35,9	74,5 (74,0)	29,4	68,0 (67,0)
1	28,7	67,3	23,0	61,6
2	23,9	62,5	18,4	57,0

Die in Klammern gesetzten Werte für n = 0 sind der Arbeit von BRÜCK und SCHEIBE (6) entnommen. Unsere Werte stimmen mit diesen überein.

Die von uns bei den Phenylpolyenaldehyden gefundenen Entkoppelungsbanden machen sich im allgemeinen durch eine deutliche Schulter bemerkbar. Wir finden hierfür die folgenden Werte in 1,4-Dioxan-Wasser:

	λ_{max}	lg ε
Zimtaldehyd	374 mμ	1,40
7-Phenylheptatrienal	490 mμ	1,80
11-Phenylundecapentaenal	530 mμ	1,78

In CH_2Cl_2 ist die Bande etwas langwellig verschoben, wie es für die Entkoppelung zu fordern ist. Die Abhängigkeit mit der Konjugation ist durchaus verständlich, weil die π-Trennungsenergie wegen des Energiegewinnes bei der Einbeziehung des π-Elektrons in die Konjugation abnehmen muß.

Wir wollen in diesem Zusammenhang auch noch die erst anschließend behandelten p-Dimethylamino-substituierten Carbonylgruppen-Verbindungen betrachten. Für diese Verbindungsreihen ergeben sich, bei der Berechnung der π-Trennungsenergien aus den Halbstufenpotentialen, die in Tabelle 11 und Tabelle 12 angegebenen Werte.

Tabelle 11

Aus den Halbstufenpotentialen berechnete π-Trennungsenergien für die Reihe

$(CH_3)_2$-$\bar{N}$-Ph-$(CH{=}CH)_n$-CHO				
1)	2)	3)	4)	5)
n	$\varepsilon_{1/2}$ [x)] kcal	π-TE kcal	$\pi\text{-TE}_{corr.}$ kcal	$h\tilde{\nu}$ kcal
0	35,6	74,2	80,2	88,0
1	28,7	67,3	73,3	78,0
2	29,9	68,5	74,5	69,4

x) Halbstufenpotential das der reinen Verbindung zukommt.

Tabelle 12

Aus den Halbstufenpotentialen berechnete π-Trennungsenergien für die Reihe

$(CH_3)_2$-$\bar{N}$-Ph-$(CH=CH)_n$-CO-Ph				
1)	2)	3)	4)	5)
n	$\varepsilon_{1/2}$ x) kcal	π-TE kcal	$\pi\text{-TE}_{corr.}$ kcal	$h\tilde{\nu}$ kcal
1	29,9	68,5	74,5	71,0
2	27,0	65,6	71,6	66,3

x) Halbstufenpotential das der reinen Verbindung zukommt.

Berücksichtigt man, daß die polarographische π-Trennungsenergie auch bei BRÜCK und SCHEIBE (6) um etwa 6 kcal unter der optischen liegt, so ergeben sich die Werte der Spalte 4). In der Spalte 5) haben wir die in Dioxan-Wasser (1:1) vermessenen Hauptbanden angegeben; die Spektren selbst sind in den Abbildungen 13, 14 und 15 dargestellt. Diese Banden wurden von KÄSBAUER (16) bereits wegen ihrer Lage und Oszillatorenstärke einem ersten Elektronensprung zugeordnet. Der n-π -Übergang würde in ihren Bereich fallen und nicht getrennt zu vermessen sein, insbesondere weil das Maximum dieser Bande noch bei etwas größerer Frequenz liegt, als der korrigierte π-TE-Wert angibt.

Es bliebe nur übrig die bisher dem ersten Elektronensprung zugeschriebene Bande nun dem n-π -Übergang selbst zuzuordnen. Dann müßte aber die Hauptbande getrennt zu finden sein. Dies ist nicht der Fall. Auch die Intensität der Bande und der gesetzmäßige Gang der Oszillatorenstärke - vergl.(16) - spricht dagegen.

Der Gang der π -Trennungsenergie mit der Konjugation entspricht durchaus dem was man erwarten muß. Insoweit Daten von BRÜCK und SCHEIBE (6) für unsere Verbindungen vorlagen, ergaben sie gute Übereinstimmung, sodaß an der Gültigkeit

unserer übrigen Werte wohl nicht mehr gezweifelt werden kann. Der Befund von BRÜCK und SCHEIBE (6) gibt daher den Mechanismus des ersten Halbstufenpotentials im Gegensatz zu den Überlegungen von COULSON und CROWELL (7) am besten wieder.

Wie in der Einleitung bereits dargelegt wurde ist der erste Elektronenschritt der Anlagerung eines Elektrons an den Carbonylsauerstoff zuzuordnen. Das Radikal kann anschließend dimerisieren. In der folgenden Tabelle sind die Halbstufenpotentiale für Benzaldehyd und Zimtaldehyd bei verschiedenen pH-Werten aufgeführt, welche von anderen Autoren erhalten wurden und welche dem ersten Elektronenschritt zuzuschreiben sind:

Tabelle 13

	BRDICKA (20)	DOLE u. Mitarb. (21)	HOLLECK u. MARSEN (4)	SCHMID u. HEIL-BRONNER (22)	diese Arbeit
			Benzaldehyd		
pH	$-\varepsilon_{1/2}$ (V)	$-\varepsilon_{1/2}$ (V)	$-\varepsilon_{1/2}$ (V)	$-\varepsilon_{1/2}$ (V)	$-\varepsilon_{1/2}$ (V)
0	-	-	0,818	-	0,91
2,20	1,00	-	-	-	1,04
3,00	-	-	0,98	1,12	1,09
5,00	1,17	-	1,11	-	1,22
8,00	1,37	0,92	1,33	-	1,40
			Zimtaldehyd		
pH	$-\varepsilon_{1/2}$ (V)	$-\varepsilon_{1/2}$ (V)	$-\varepsilon_{1/2}$ (V)	$-\varepsilon_{1/2}$ (V)	$-\varepsilon_{1/2}$ (V)
3,05	-	-	-	0,811	0,83
6,95	-	-	-	1,084	1,08
8,60	-	-	-	1,183	1,18

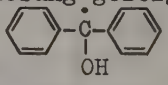
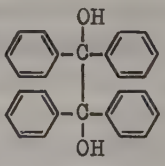
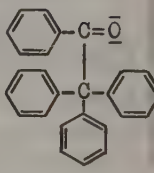
Die Halbstufenpotentiale, welche diese Autoren für Benzaldehyd und Zimtaldehyd fanden, stimmen also weitgehend mit den unseren überein. Wir konnten somit den Anschluß herstellen, was für die untersuchte Konjuenreihe wichtig war.

Auch bei den Ketonen konnten wir den Anschluß an die Messungen anderer Autoren herstellen. In Tabelle 14 sind die von PASTERNAK (3) für Benzophenon und Benzalacetophenon gefundenen Halbstufenpotentiale den unseren gegenübergestellt:

Tabelle 14

Benzophenon			Benzalacetophenon		
	PASTERNAK (3)	diese Arbeit		PASTERNAK (3)	diese Arbeit
pH	$-\varepsilon_{1/2}$ (V)	$-\varepsilon_{1/2}$ (V)	pH	$-\varepsilon_{1/2}$ (V)	$-\varepsilon_{1/2}$ (V)
1,30	0,94	0,69	1,30	0,57	0,46
4,90	1,16	1,10	7,20	0,93	0,99
8,60	1,36	1,40	-	-	-

Bei den höheren pH-Werten stimmen unsere Messungen mit denen von PASTERNAK (3) überein. Bei pH 1,30 ergeben sich Abweichungen, welche durch das Lösungssystem bedingt sein können.

Für Benzophenon hat nun SCHEFFEL (23) durch Reduktionsversuche unter polarographischen Verhältnissen mit Hg-Elektrode und optischer Vermessung der Reaktionslösung gezeigt, daß der erste Elektronenschritt zu dem Radikal  führt, das, wenn das Potential nicht weiter gesteigert wird, reagieren kann zu  und sich unter H_2O-Abspaltung umlagert in 

Ohne hier näher auf die weiteren gegebenen Reaktionsmöglichkeiten einzugehen erscheint es uns wesentlich, daß auch dabei das Radikal entsteht, das dimerisieren kann.

2. Die p-Dimethylamino-substituierten Phenylpolyenaldehyde und Diphenylpolyenketone.

Bei den p-Dimethylamino-substituierten Verbindungen sind im pH-Bereich 0 - 10 deutlich 2 Potentiale zu erkennen. Daß es sich hierbei nicht etwa um die Anlagerung von 2 Elektronen handelt, ergibt sich aus der Gesamthöhe, die weitgehend nur der Anlagerung eines Elektrons entspricht (Tabelle 5, Seite 19). Es muß daher in Übereinstimmung mit HOLLECK und MARSEN (4) angenommen werden, daß in diesem Gebiet ein Protonengleichgewicht vorhanden ist, bei dem nun das Elektronenpaar des Stickstoffs durch ein Proton festgelegt wird und eine Ammoniumverbindung entsteht, wie es schon in der Einleitung behandelt wurde. Bei kleinem pH wird ein Potential gemessen, das weitgehend mit dem Halbstufenpotential der nicht-substituierten Verbindung übereinstimmt, bei größerem pH ein solches, das der gesamten Aminoverbindung zukommt, wobei die koplanaren, einsamen Elektronen des Stickstoffs in die Resonanz einbezogen sind.

Für p-Dimethylaminobenzaldehyd geben KORSCHUNOW und Mitarb. (15) bei pH 6 (Puffer, Äthanol) ein Halbstufenpotential von -0,95 bzw. -1,65 Volt an. Unsere Messungen ergeben hier ein Halbstufenpotential von -1,51 Volt. Ein zweites, weniger negatives Potential finden wir bei diesem pH nicht. Das Potential -0,95 Volt müßte der Ammoniumverbindung entsprechen. Das würde bedeuten, daß bei den Messungen dieser Autoren das Protonengleichgewicht in dem Alkohol-Puffer-Gemisch weiter nach höherem pH verschoben ist. Das Potential -1,65 Volt müßte der Reduktion der Carbonylgruppe der reinen Dimethylaminoverbindung zukommen.

Für das Halbstufenpotential der jeweiligen Ammoniumverbindung bei pH 0 erhalten wir im Vergleich zur Anlagerung des 1. Elektrons an die Carbonylgruppe der nicht-substituierten Verbindung die in Tabelle 15 angegebenen Werte. Das Halbstufenpotential der Ammoniumverbindung im Falle der Aldehyde liegt deutlich weniger negativ als der restierende Aldehyd. Wir haben in der Einleitung bei der Aufstellung des Schemas schon darauf

Tabelle 15

$Ph-(CH=CH)_n-CHO$		$(CH_3)_2-\overset{H}{\overset{\oplus}{N}}-Ph-(CH=CH)_n-CHO$		
n	$-\varepsilon^{o}_{1/2}$ (V)	n	$-\varepsilon^{o}_{1/2}$ (V)	$\Delta\varepsilon_{1/2}$
0	0,91	0	0,68	0,23
1	0,63	1	0,45	0,18
2	0,47	2	0,20	0,27
$Ph-(CH=CH)_n-CO-Ph$		$(CH_3)_2-\overset{H}{\overset{\oplus}{N}}-Ph-(CH=CH)_n-CO-Ph$		
n	$-\varepsilon^{o}_{1/2}$ (V)	n	$-\varepsilon^{o}_{1/2}$ (V)	$\Delta\varepsilon_{1/2}$
1	0,32	1	0,33	0,01
2	0,23	2	0,25	0,02

hingewiesen, daß durch die Anlagerung des Protons an den Stickstoff eine positive Ladung entsteht, die rein induktiv eine Erhöhung der Elektronendichte im Ring ermöglichen kann. Mit der Annahme von SCHEIBE (19) würde das bedeuten, daß bei der Aufrichtung der C=O-Bindung das am C-Atom auftretende Elektron jetzt leichter in die Resonanz einbezogen werden kann als bei dem nicht-substituierten Aldehyd, womit ein Absinken des Halbstufenpotentials verknüpft wäre. Gestützt wird diese Annahme durch den Befund von KÄSBAUER (16), daß der 1. Elektronensprung des entsprechenden Ammoniumions gegenüber dem "Rest"-Aldehyd um etwa 2000 cm^{-1} kurzwellig verschoben ist. Dies wurde damals so erklärt, daß hier die Ausbildung einer positiven Ladung im Kern erschwert wird, wodurch dann die Bande kurzwellig verschoben werden muß.

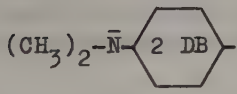
Im Falle der Phenyl-Phenyl-Ketone wird praktisch keine Abweichung gefunden. Dies kann gegebenenfalls durch die Kreuzung der Carbonylgruppe erklärt werden; es werden hierdurch zwei Resonanzsysteme möglich, wodurch Abweichungen vom üblichen C=O-Gruppen-Verhalten zu erwarten sind. Wir gehen bei den UR-Messungen (Teil II) noch kurz darauf ein.

Mit steigendem pH tritt immer stärker das Halbstufenpotential der Dimethylaminoverbindung in Erscheinung und bleibt schließ-

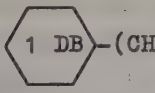
-lich als alleiniges übrig. Die entsprechenden $\varepsilon^{o}_{1/2}$-Werte wurden durch Extrapolation der $\varepsilon_{1/2}$ - pH - Geraden ermittelt. Wir geben sie in den beiden folgenden Tabellen (Tabelle 16 und Tabelle 17) an und zwar im Zusammenhang mit der jeweils entsprechenden nicht-substituierten Verbindung, bzw. mit der nicht-substituierten Verbindung, die eine entsprechende π-Elektronenzahl besitzt. Hierbei wird der terminierende Ring der nicht-substituierten Verbindung formal mit einem Elektronenpaar, der Ring der p-substituierten Verbindung mit zwei Elektronenpaaren gerechnet; zu der Gesamtzahl der π-Elektronenpaare kommt noch das Elektronenpaar des Stickstoffs, das durch die Koplanarität mit dem System in Konjugation steht:

Tabelle 16

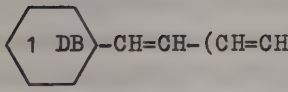
Aldehyde



I



II

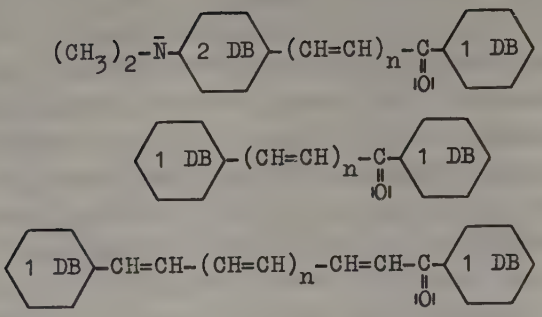


III

n	$-\varepsilon^{o}_{1/2}$ (V) I	$-\varepsilon^{o}_{1/2}$ (V) II	$-\varepsilon^{o}_{1/2}$ (V) III	$\Delta\varepsilon_{1/2}$ (V) I-II	$\Delta\varepsilon_{1/2}$ (V) I-III
0	1,08	0,91	0,47	0,17	0,61
1	0,73	0,63	0,31	0,10	0,42
2	0,66	0,47	0,21	0,19	0,45

Tabelle 17

Ketone



n	$-\varepsilon^{o}_{1/2}$ (V) I	$-\varepsilon^{o}_{1/2}$ (V) II	$\Delta\varepsilon_{1/2}$ (V) I-II
1	0,72	0,32	0,40
2	0,69	0,23	0,46

Bei den Aldehyden ergibt sich, daß das jeweilige Halbstufenpotential negativer als der nicht-substituierte Aldehyd ist und noch weitgehend negativer als der formal iso-elektronische Aldehyd. Bei den Ketonen liegen die Verhältnisse zwischen den substituierten und nicht-substituierten Verbindungen in der gleichen Richtung. Der Vergleich mit den formal iso-elektronischen Ketonen wurde hier nicht durchgeführt, weil diese nicht vermessen wurden. Auf Grund der Darstellung in Abbildung 7 (Seite 24) läßt sich jedoch deutlich erkennen, daß die Verhältnisse gleich denen der Aldehyde sein müssen.
Somit kann also angenommen werden, daß durch die p-Dimethylamino-Substitution die Elektronendichte am Carbonylsauerstoff durch die Anteiligkeit der polaren Struktur so erhöht wird, daß die Negativierung des Halbstufenpotentials verständlich wird. Dies ist in Übereinstimmung mit einer früheren Arbeit von SHIKATA und TACHI (24)(25), ferner mit Messungen von HOLLECK und MARSEN (4), wonach Substitutionsgruppen, die Elektro

in das System hineinsteuern, für die Verbindung ein negativeres Halbstufenpotential ergeben, und umgekehrt.
BROCKMANN und PEARSON (26) haben dies ebenfalls bei der polarographischen Reduktion von Benzophenonen festgestellt. So finden sie z.B. bei pH 5,2 , gemessen gegen eine 3-n-Kalomelelektrode, folgende Werte:

	$\varepsilon_{1/2}$	$\Delta\varepsilon_{1/2}$
Benzophenon	-1,14 V	0,02 V
4-Aminobenzophenon	-1,16 V	

Die Differenz des substituierten Benzophenons gegenüber dem nicht-substituierten Benzophenon wäre 0,02 Volt . Dies erscheint uns außerordentlich gering. Vergleichen wir mit unseren Werten für p-Dimethylaminobenzalacetophenon und p-Dimethylaminocinnamalacetophenon bei pH 5,05 so ergibt sich:

	$\varepsilon_{1/2}$	$\Delta\varepsilon_{1/2}$
Benzalacetophenon	-0,80 V	0,34 V
p-DA-Benzalacetophenon	-1,14 V	

	$\varepsilon_{1/2}$	$\Delta\varepsilon_{1/2}$
Cinnamalacetophenon	-0,59 V	0,41 V
p-DA-Cinnamalacetophenon	-1,00 V	

Der Unterschied gegenüber der Messung von BROCKMANN und PEARSON (26) ist beträchtlich. Die Differenz könnte sich folgendermaßen erklären: Wenn die Aminoverbindung eine große Bildungskonstante des Ammoniumkomplexes hat, so würde bei den Autoren nicht die reine Verbindung vorliegen, sondern der Komplex, wobei das Halbstufenpotential des restierenden Ketons etwas negativer sein müßte als das des nicht-substituierten Ketons, sodaß sie also den gleichen Carbonylgruppendonator gemessen und die Dimethylaminogruppe durch Komplexbildung ausgeschaltet hätten.

Das Gleichgewicht der substituierten Verbindung mit Protonen haben wir nun einmal aus den polarographischen Messungen an-

-genähert ermittelt und zum anderen durch Messung der optischen Hauptbande untersucht.

Nun haben zwar HUISGEN und Mitarb. (27) bei Carboamiden gezeigt, daß Protonen an der aufgerichteten C=O-Gruppe als der basischeren und nicht am freien Elektronenpaar des Stickstoffs angreifen. Aus präparativen Untersuchungen von PFEIFFER und KLEU (28) bei p-Amino-substituierten Phenylpolyenaldehyden und -ketonen kann aber aus den Bildungsbedingungen angenommen werden, daß dabei die Aminogruppe als die basischere anzusehen ist. Aus den optischen Messungen von KÄSBAUER (16) und noch unveröffentlichten Messungen von KRAUSS und Mitarb. mit Friedel-Crafts-Katalysatoren geht dies ebenfalls hervor. Eine Abweichung zeigt lediglich das p-Dimethylaminophenylpentadienal gegenüber Metallhalogeniden, auf die aber hier nicht eingegangen sei.

Wir nehmen nun an, daß diese Basizität eine "relative" ist, insoweit nämlich, als es die sterischen Verhältnisse der Dimethylaminogruppe zulassen. Ein Proton müßte wegen seiner "Größe" bedeutend leichter das Stickstoff-Elektronenpaar blockieren können, als es etwa ein $SbCl_5$-Molekül bewerkstelligen kann. Zudem glauben wir, daß der Effekt der Hyperkonjugatic im Falle der Dimethylaminogruppe die Basizität des freien Elektronenpaares am Stickstoff verändern kann.

Auch HOLLECK und MARSEN (4) haben im Falle des p-Dimethylaminobenzaldehyds die Annahme gemacht, daß ein Gleichgewicht mit dem Ammoniumion besteht; sie nehmen jedoch weiter an, daß noch bei pH 6 das Elektronenpaar durch ein Proton festgelegt ist. Diese Feststellung erscheint uns jedoch, zumindest solange Gleichgewichte nicht nach anderen Methoden gemessen werden, etwas problematisch.

So haben wir nun <u>optisch</u> über die Hauptabsorption der Ammoniumverbindung bzw. der Dimethylaminoverbindung dieses Gleichgewicht untersucht:

$$\underset{D_I}{(CH_3)_2\text{-}\bar{N}\text{-}Ph\text{-}(CH{=}CH)_n\text{-}CHO} \xrightarrow{H_3O^{\oplus}} \underset{DH^{\oplus}}{(CH_3)_2\text{-}\overset{H}{\underset{\oplus}{N}}\text{-}Ph\text{-}(CH{=}CH)_n\text{-}CHO} + H_2O$$

bzw.

$$(CH_3)_2\text{-}\bar{N}\text{-}Ph\text{-}(CH{=}CH)_n\text{-}CO\text{-}Ph \xrightarrow{H_3O^{\oplus}} (CH_3)_2\text{-}\overset{H}{\underset{\oplus}{N}}\text{-}Ph\text{-}(CH{=}CH)_n\text{-}CO\text{-}Ph + H_2O$$

D_{II} $DH^{\oplus}$

$$\frac{(DH^{\oplus})}{(D)(H_3O^{\oplus})} = K_B$$

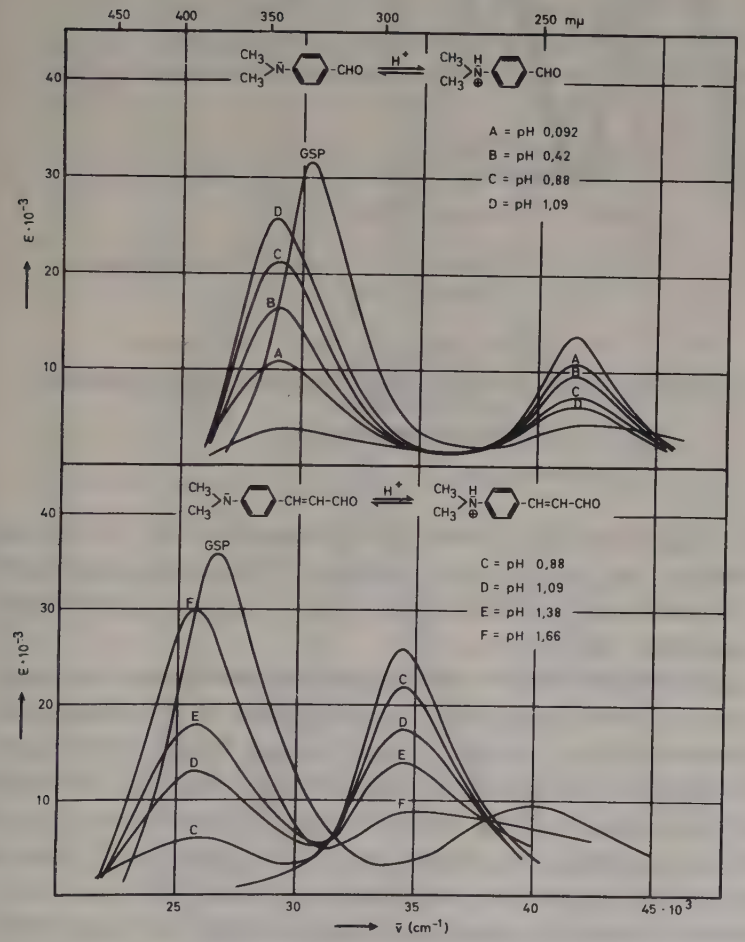


Abb. 13

Gleichgewicht des p-Dimethylaminobenzaldehyds bzw. p-Dimethylaminozimtaldehyds mit Protonen (1,4-Dioxan:Wasser = 1:1)

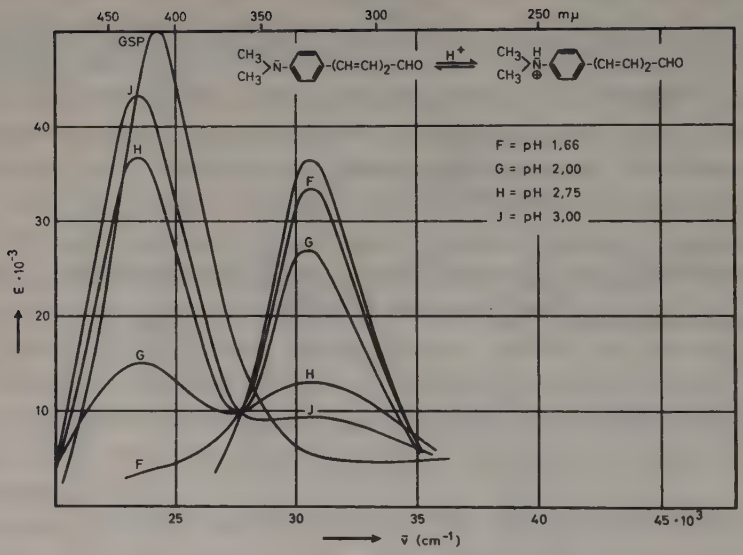


Abb. 14

Gleichgewicht des p-Dimethylaminophenylpentadienals mit Protonen
(1,4-Dioxan:Wasser = 1:1)

Es zeigte sich, daß die Protonengleichgewichte im 1,4-Dioxan-Wasser-Gemisch bei wesentlich größerer H^+-Konzentration liegen als HOLLECK und KASTENING (14) für p-Dimethylaminobenzaldehyd angeben (pH 5 – 7).

Aus den Abbildungen 13, 14 und 15 ist zu erkennen, daß sich die Bande der jeweiligen Ammoniumverbindung mit zunehmender H^+-Konzentration über einen isosbestischen Punkt sukzessive aufbaut, während der Extinktionskoeffizient der im Gleichgewicht befindlichen, reinen Aminoverbindung entsprechend kleiner wird. Die Banden der reinen Aminoverbindung sind hier, wie zu erkennen ist, gegenüber dem Grundspektrum (GSP) im 1,4-Dioxan-Wasser-Gemisch etwas nach längeren Wellen verschoben. Die Ursache hierfür dürfte in einer Änderung der Dielektrizitätskonstante der Lösung, sowie im Salzeffekt zu suchen sein, die aber hier nicht zur Diskussion standen.

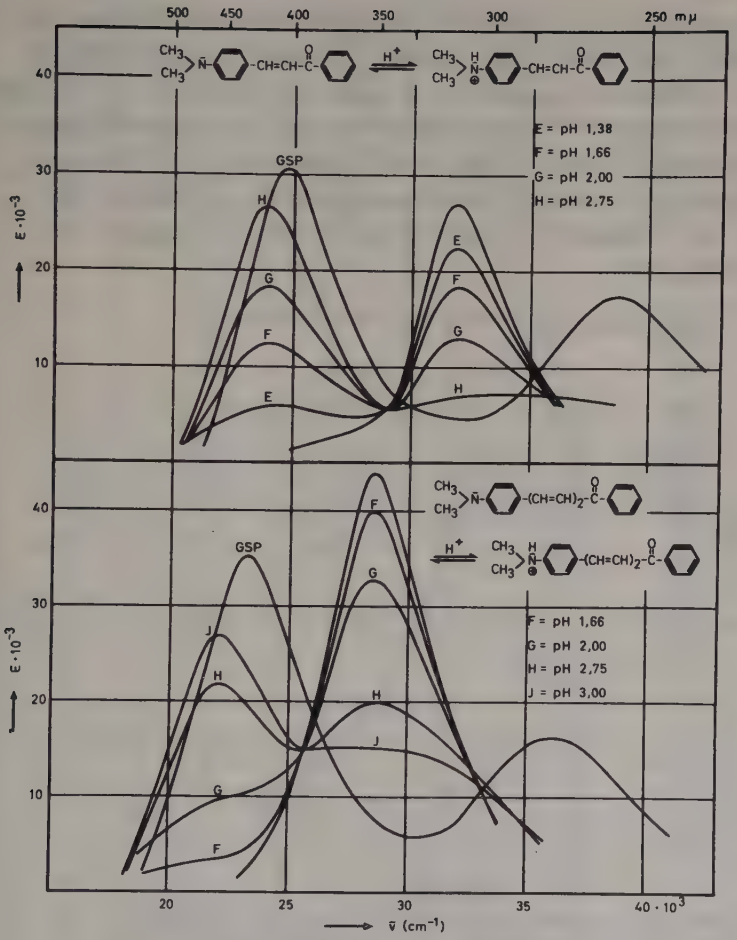


Abb. 15

Gleichgewicht des p-Dimethylaminobenzalacetophenons bzw. p-Dimethylaminocinnamalacetophenons mit Protonen (1,4-Dioxan:Wasser = 1:1)

Wie die Abbildung 13 zeigt, liegen schon bei pH 1,3 im Falle des p-Dimethylaminozimtaldehyds die Ammoniumverbindung und die reine Dimethylaminoverbindung zu gleichen Anteilen vor, bei p-Dimethylaminophenylpentadienal bei pH 2,4 (Abb.14), während bei p-Dimethylaminobenzaldehyd lg K_B = 0,45 ist. Im einzelnen sind die Werte in Tabelle 18, Seite 47, aufgeführt.

Wir haben nun auch noch aus den polarographischen Kurven das Gleichgewicht bestimmt. Dazu wurden die Diffusionsströme im jeweiligen Verhältnis $i_{DH^{\oplus}} / i_D + i_{DH^{\oplus}}$ als Maß für den Molenbruch der Ammoniumverbindung ermittelt und im Diagramm gegen den pH aufgetragen (Abbildung 16 und Abbildung 17). Der zu dem Molenbruch 0,5 für $DH^{\oplus}$ gehörige pH-Wert ist dann = lg K_B zu setzen. Im einzelnen haben wir die Werte in Tabelle 19, Seite 48, angegeben.

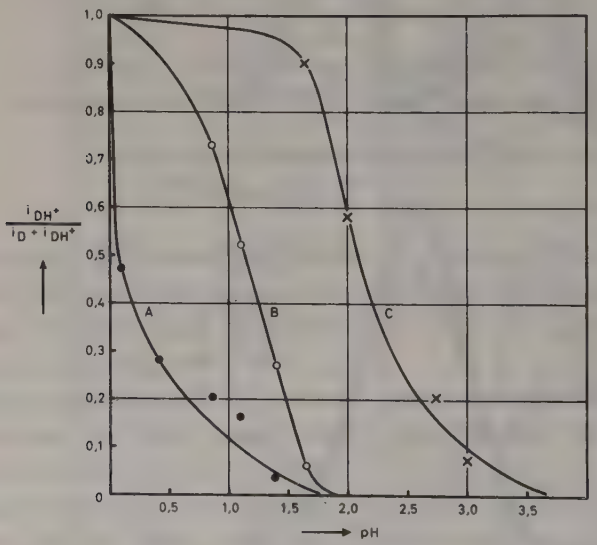


Abb. 16

Ermittlung des Gleichgewichtes der p-Dimethylaminophenylpolyenaldehyde mit Protonen aus den polarographischen Diffusionsströmen

A = p-Dimethylaminobenzaldehyd + $H^{\oplus}$
B = p-Dimethylaminozimtaldehyd + $H^{\oplus}$
C = p-Dimethylaminophenylpentadienal + $H^{\oplus}$

Ermittlung der Gleichgewichte der p-Dimethylaminophenyl-polyenverbindungen mit Protonen durch Messung der optischen Hauptabsorption.

pH formal	pH corr.	$\varepsilon_g \cdot 10^3$	$\varepsilon_g - \varepsilon_D \cdot 10^3$	$\varepsilon_{DH^\oplus} - \varepsilon_g \cdot 10^3$	$\lg \frac{\varepsilon_g - \varepsilon_D}{\varepsilon_{DH^\oplus} - \varepsilon_g}$	$[a_{H^\oplus}]$	$[DH^\oplus]$	lg K_B	^oPolyen
p-Dimethylaminobenzaldehyd + $H^\oplus$ (ε_g bei $\lambda_{max\ KSP}$ = 241 mμ)									
KSP		13,8							
0	0,092	10,8	6,3	3,0	0,3222	$8,09 \cdot 10^{-1}$	$1,22 \cdot 10^{-5}$	0,414	
0,30	0,418	9,5	5,0	4,3	0,0644	$3,82 \cdot 10^{-1}$	$9,72 \cdot 10^{-6}$	0,482	
0,78	0,888	7,3	2,8	6,5	-0,3666	$1,30 \cdot 10^{-1}$	$5,40 \cdot 10^{-6}$	0,521	$1,80 \cdot 10^{-5}$
1,00	1,098	6,3	1,8	7,5	-0,6198	$7,96 \cdot 10^{-2}$	$3,50 \cdot 10^{-6}$	0,370	
GSP		4,5						0,447	
p-Dimethylaminozimtaldehyd + $H^\oplus$ (ε_g bei $\lambda_{max\ KSP}$ = 291 mμ)									
KSP		26,0							
0,78	0,888	22,0	18,2	4,0	0,6580	$1,30 \cdot 10^{-1}$	$1,08 \cdot 10^{-5}$	1,546	
1,00	1,098	17,7	13,9	8,3	0,2253	$7,96 \cdot 10^{-2}$	$8,25 \cdot 10^{-6}$	1,323	
1,30	1,382	14,0	10,2	12,0	-0,0706	$4,15 \cdot 10^{-2}$	$6,20 \cdot 10^{-6}$	1,311	$1,32 \cdot 10^{-5}$
1,60	1,668	9,0	5,2	17,0	-0,5157	$2,15 \cdot 10^{-2}$	$2,20 \cdot 10^{-6}$	1,152	
GSP		3,8						1,333	
p-Dimethylaminophenylpentadienal + $H^\oplus$ (ε_g bei $\lambda_{max\ KSP}$ = 327 mμ)									
KSP		36,5							
1,60	1,668	33,8	28,8	2,7	1,0265	$2,15 \cdot 10^{-2}$	$1,21 \cdot 10^{-5}$	2,694	
2,00	2,00	27,0	22,0	9,5	0,3654	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$9,31 \cdot 10^{-6}$	2,365	
2,75	2,75	13,0	8,0	23,5	-0,4686	$1,78 \cdot 10^{-3}$	$3,38 \cdot 10^{-6}$	2,281	$1,33 \cdot 10^{-5}$
3,00	3,00	9,3	4,3	27,2	-0,8014	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,80 \cdot 10^{-6}$	2,198	
GSP		5,0						2,384	
p-Dimethylaminobenzalacetophenon + $H^\oplus$ (ε_g bei $\lambda_{max\ KSP}$ = 314 mμ)									
KSP		27,0							
1,30	1,382	22,5	17,8	4,5	0,5966	$4,15 \cdot 10^{-2}$	$1,16 \cdot 10^{-5}$	1,978	
1,60	1,668	18,3	13,6	8,7	0,1931	$2,15 \cdot 10^{-2}$	$8,84 \cdot 10^{-6}$	1,861	
2,00	2,00	13,0	8,3	14,0	-0,2292	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$5,36 \cdot 10^{-6}$	1,770	$1,45 \cdot 10^{-5}$
2,75	2,75	7,0	2,3	20,0	-0,9393	$1,78 \cdot 10^{-3}$	$1,49 \cdot 10^{-6}$	1,810	
GSP		4,7						1,855	
p-Dimethylaminocinnamalacetophenon + $H^\oplus$ (ε_g bei $\lambda_{max\ KSP}$ = 352 mμ)									
KSP		44,0							
1,60	1,668	40,0	34,0	4,0	0,9292	$2,15 \cdot 10^{-2}$	$9,90 \cdot 10^{-6}$	2,597	
2,00	2,00	32,8	26,8	11,2	0,3802	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$7,75 \cdot 10^{-6}$	2,380	
2,75	2,75	20,0	14,0	24,0	-0,2329	$1,78 \cdot 10^{-3}$	$4,07 \cdot 10^{-6}$	2,517	$1,10 \cdot 10^{-5}$
3,00	3,00	15,0	9,0	29,0	-0,5087	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$2,60 \cdot 10^{-6}$	2,491	
GSP		6,0						2,496	

KSP = Komplexspektrum; GSP = Grundspektrum

(Alle Konzentrationen in Mol/l).

Tabelle 19

Werte von $i_{DH^{\oplus}}/i_D + i_{DH^{\oplus}}$ als Maß für den Molenbruch der Ammoniumverbindung. Der lg K_B wurde aus den graphischen Darstellungen (Abb.16 und Abb.17) ermittelt.

	$i_{DH^{\oplus}}/i_D+i_{DH^{\oplus}}$	pH	lg K_B
Gleichgewicht p-Dimethylaminobenzaldehyd mit Protonen	0,48 0,285 0,21 0,17 0,036	0,092 0,42 0,89 1,09 1,38	0,090
Gleichgewicht p-Dimethylaminozimtaldehyd mit Protonen	0,725 0,520 0,280 0,066	0,89 1,09 1,38 1,66	1,12
Gleichgewicht p-Dimethylaminophenylpentadienal mit Protonen	0,90 0,580 0,203 0,077	1,66 2,00 2,75 3,00	2,10
Gleichgewicht p-Dimethylaminobenzalacetophenon mit Protonen	0,755 0,51 0,315 0,178	1,38 1,66 2,00 2,75	1,68
Gleichgewicht p-Dimethylaminocinnamalacetophenon mit Protonen	0,855 0,635 0,315 0,152	1,66 2,00 2,75 3,00	2,25

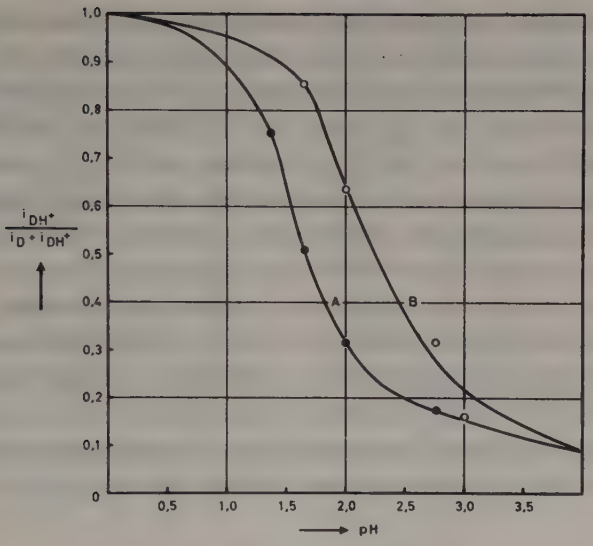


Abb. 17

Ermittlung des Gleichgewichtes der p-Dimethylaminophenylpolyenketone mit Protonen aus den polarographischen Diffusionsströmen

A = p-Dimethylaminobenzalacetophenon + $H^{\oplus}$
B = p-Dimethylaminocinnamalacetophenon + $H^{\oplus}$

Verglichen mit den Gleichgewichten, die sich bei der optischen Vermessung ergeben, erhält man folgende Tabelle:

Tabelle 20

	Gleichgewicht $(CH_3)_2$-$\bar{N}$-Ph-$(CH{=}CH)_n$-CHO mit Protonen			Gleichgewicht $(CH_3)_2$-$\bar{N}$-Ph-$(CH{=}CH)_n$-CO-Ph mit Protonen		
n	lg K_B polar.	lg K_B opt.	Δ	lg K_B polar.	lg K_B opt.	Δ
0	0,09	0,45	0,36	-	-	-
1	1,12	1,33	0,21	1,68	1,86	0,18
2	2,10	2,40	0,30	2,25	2,50	0,25

Die lg K_B-Werte, die sich aus den beiden Messungen ergeben, stimmen gut überein. Wir möchten deshalb an der Lage dieser Gleichgewichte nicht mehr zweifeln. Die polarographisch ermittelten Werte würden etwas basischer liegen. Dies ist wieder in Übereinstimmung mit Angaben von HOLLECK und MARSEN (4). Die Ursache dafür kann in den stationären und nicht thermodynamischen Verhältnissen an dem Hg-Tropfen gesehen werden.
Der Lage der Gleichgewichte entsprechend müßten die koplanaren Elektronen des Stickstoffs wesentlich basischer sein als die Carbonylgruppe. Die in der Literatur vertretene Annahme, daß die beiden funktionellen Gruppen in den p-Dimethylaminosubstituierten Phenylpolyenaldehyden bzw. -ketonen gleich basisch seien, kann hiernach nicht richtig sein, ebenso wie dies frühe schon auf Grund optischer Vermessung von Donator-Acceptor-Komplexen - vergl.(16) - von uns geschlossen wurde.

B) Das polarographische Verhalten im pH-Gebiet >10 und der zweite Reduktionsschritt.

1. Die nicht-substituierten Phenylpolyenaldehyde und Phenylpolyenketone.

Aus den Meßergebnissen (Abb.1, 2 und 3) ist ersichtlich, da von einem bestimmten pH ab sowohl bei den Aldehyden als auch bei den Ketonen eine zweite Stufe auftritt, die weitgehend vom pH unabhängig ist und eine Funktion der Zahl der Konjuenbindungen darstellt. In dieser Abhängigkeit drückt sich ebenfalls der Einfluß der Resonanz aus. Auch die von HOLLECK und MARSEN (4) untersuchten substituierten Benzaldehyde zeigen den gleichen Effekt. Ab einem bestimmten pH fallen der erste und der zweite Reduktionsschritt in einen Doppelschritt zusammen; der entsprechende pH verschiebt sich mit der Konjugation nach höheren Werten.
In der folgenden Tabelle (Tabelle 21) haben wir den Mittelwert des jeweiligen zweiten Halbstufenpotentials entsprechend der Zahl der Konjuenbindungen eingetragen:

Tabelle 21

Mittelwerte der zweiten Halbstufenpotentiale $(\varepsilon_{1/2})_{II}$

	$Ph-(CH=CH)_n-CHO$	$Ph-(CH=CH)_n-CO-CH_3$	$Ph-(CH=CH)_n-CO-Ph$
n	$-(\varepsilon_{1/2})_{II}$ (Volt)	$-(\varepsilon_{1/2})_{II}$ (Volt)	$-(\varepsilon_{1/2})_{II}$ (Volt)
0	1,47	1,60	1,57
1	1,36	1,36	1,45
2	1,26	1,14	1,36
3	1,18	-	-
5	1,01	-	-

Für den jeweiligen Diffusionskoeffizienten der zweiten Stufe erhält man nach (Gl.3), Seite 20, folgende Werte:

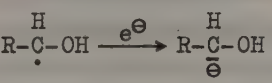
Tabelle 22

Diffusionskoeffizienten für das zweite Halbstufenpotential

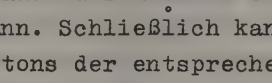
	$Ph-(CH=CH)_n-CHO$		$Ph-(CH=CH)_n-CO-CH_3$		$Ph-(CH=CH)_n-CO-Ph$	
n	$\bar{i}_d$ (µA)	$D \cdot 10^{-6}$ ($cm^2 sec^{-1}$)	$\bar{i}_d$ (µA)	$D \cdot 10^{-6}$ ($cm^2 sec^{-1}$)	$\bar{i}_d$ (µA)	$D \cdot 10^{-6}$ ($cm^2 sec^{-1}$)
0	5,7	7,3	4,5	4,54	5,4	6,14
1	5,4	6,56	4,6	4,76	5,1	5,75
2	5,0	5,62	4,1	3,77	4,6	5,00
3	5,0	5,62	-	-	-	-
5	3,1	2,17	-	-	-	-

Das zweite Halbstufenpotential ist nun für sich auch wieder einem 1-Elektronenschritt zuzuschreiben. Das geht schon aus den Diffusionsstromhöhen (Tabelle 22) hervor und ergibt sich deutlich bei Berechnung der Zahl der Reduktionsäquivalente mittels (Gl.2), Seite 18. Auf eine tabellarische Darstellung der einzelnen Werte (n_e) haben wir hier verzichtet.
Sowohl BRÜCK und SCHEIBE (6) als auch HOLLECK und KASTENING (5)

schreiben dieser zweiten Stufe die Reaktionsfolge zu:



Es findet also von einem bestimmten Potential ab die sofortig Weiterreduktion des Radikals R-$\dot{C}$H-OH statt, bevor die Dimerisierung eintreten kann. Schließlich kann als Endprodukt durch Anlagerung eines Protons der entsprechende Alkohol entstehen:



Die Messungen am Benzaldehyd, die ja durchgeführt wurden um einen Vergleich zu haben, stimmen weitgehend überein mit denjenigen von HOLLECK und MARSEN (4). Allerdings liegt unser zweites Halbstufenpotential für Benzaldehyd bei einem höheren Wert als ihn HOLLECK und MARSEN (4) finden und zwar bei -1,47 Volt gegenüber -1,21 Volt. Während bei den Autoren nach dem Zusammenlaufen der beiden Halbstufenpotentiale bei pH 6,5 das $\varepsilon_{1/2}$ der Gesamtstufe mit dem pH noch bis -1,40 Volt ansteigt, finden wir kein weiteres Anwachsen des Halbstufenpotentials der Gesamtstufe mit dem pH (siehe Abb.5, Seite 17). Die Doppestufe ist bei uns beim Benzaldehyd ab pH 8,25 gegeben.
Diese Doppelstufe, die einen 2-Elektronenschritt darstellt, geht nun, in Übereinstimmung mit HOLLECK und MARSEN (4), mit weiter ansteigendem pH (kleiner werdender H-Ionenkonzentratio wieder zurück. Im Falle des Benzaldehyd wird bei diesem Rückgang wieder die Höhe eines 1-Elektronenschrittes erreicht. Beim Zimtaldehyd laufen die beiden 1-Elektronenschritte etwa bei pH 9,9 zum Doppelschritt zusammen; gleichzeitig aber setz in diesem pH-Gebiet der Rückgang ein. Beim Phenylpentadienal sind bis pH 10,6 die beiden Schritte getrennt zu erkennen, wo bei jedoch die zweite Stufe mit steigendem pH zurückgeht, während die Höhe des Diffusionsstromes der ersten Stufe praktisch erhalten bleibt. Beim Phenylheptatrienal und Phenylundecapentaenal ist dies ebenfalls deutlich zu erkennen, wobei be Phenylheptatrienal der Rückgang der zweiten Stufe sehr klar i Erscheinung tritt (siehe Abb.1, Seite 9). Dieser Effekt ist dadurch bedingt, daß das erste Halbstufenpotential mit der

Konjugation wesentlich stärker abfällt als das zweite. Damit ist klar, daß die Annahme von HOLLECK und MARSEN (4), die am Benzaldehyd und auch am Zimtaldehyd gar nicht so deutlich gestützt werden kann, durch die höher konjugierten Moleküle unmittelbar bestätigt wird. Der Rückgang der zweiten Stufe bei den letzteren mit steigendem pH ist ja nur so zu deuten, daß das beim ersten Reduktionsschritt entstehende Produkt - und hier mit großer Wahrscheinlichkeit das Radikal-Anion - bevorzugt dimerisiert wird.

Im Falle der Phenyl-Phenyl-Ketone gilt nach Abbildung 3, Seite 11, das gleiche. Das Benzophenon zeigt ab pH 9,9 einen einzigen 2-Elektronenschritt, der mit steigendem pH als solcher zurückgeht. Beim Benzalacetophenon wäre das Zusammenlaufen in einen 2-Elektronenschritt etwa bei pH 10,6 anzunehmen, von wo ab der Rückgang der Gesamtstufe einsetzt, ohne daß dann noch ein zweiter Schritt zu erkennen wäre. Im Falle des Cinnamalacetophenons sind noch bei pH 11,8 zwei 1-Elektronenschritte zu erkennen, wobei aber schon die Höhe der zweiten Stufe abnimmt, während der erste Reduktionsschritt als 1-Elektronenschritt erhalten bleibt.

Abweichend hiervon zeigen die untersuchten Acetophenone (Abb. 2, Seite 10) lediglich ab einem bestimmten pH ein Zusammenlaufen der beiden 1-Elektronenschritte zu einem einzigen 2-Elektronenschritt, ohne daß bei dem Rückgang mit weiterem Anstieg des pH noch zwei getrennte Schritte zu erkennen wären.

Der Rückgang des Diffusionsstromes bei hohem pH läßt sich, allerdings nicht in Übereinstimmung mit HOLLECK und MARSEN (4), wohl einfach so formulieren:

Der erste Elektronenschritt ist in jedem Falle

$$R-\overset{H}{C}=\underline{\bar{O}} \xrightarrow{e^{\ominus}} R-\overset{H}{\underset{\bullet}{C}}-\underline{\bar{O}}|^{\ominus}$$

Um den zweiten Schritt einzuleiten muß das Radikal-Ion protonisiert sein:

$$R-\overset{H}{\underset{\bullet}{C}}-\underline{\bar{O}}|^{\ominus} \xrightarrow{H^{\oplus}} R-\overset{H}{\underset{\bullet}{C}}-OH$$

Bei hohem pH ist dies nicht mehr der Fall. Durch die hohe Elektronendichte am $-\underline{\bar{O}}|^{\ominus}$ wird die Radikalstelle am Kohlenstoff ebenfalls negativiert und die Anlagerung des zweiten Elektrons

an dieser Stelle könnte nur bei wesentlich negativerem Potential erfolgen. Dies bedingt aber, daß die Konzentration des Radikal-Ions erhöht wird und damit die Dimerisation bevorzugt abläuft. Wir glauben, daß dies die Ursache ganz allgemein ist und sehen andererseits in dieser Folge die einzige Möglichkeit den Rückgang zu erklären.
HOLLECK und MARSEN (4) sind ebenfalls der Meinung, allerdings im Mechanismus etwas anders formuliert, daß das Radikal-Anion nicht weiter reduzierbar ist. Sie beziehen sich hierbei auf die Reduktion des Hydrobenzoins, das nach Messungen SEMERANOS (29) bis -1,8 Volt, nach Messungen der Autoren sogar bis -2,4 Volt nicht reduziert werden kann. Eine Reduktion des Hydrobenzoins selbst erscheint uns allerdings in der Formulierung nicht ganz verständlich.
Der Rückgang der 2-Elektronenstufe ist entsprechend den Abbildungen noch abhängig von der Konjugation. Mit steigender Zahl der konjugierten Doppelbindungen verschiebt sich dieser nach höherem pH. Wir möchten jedoch die Ursache dieser Abhängigkeit nicht behandeln, da sie wahrscheinlich zusammengesetzter Natur ist und eine völlig getrennte Untersuchung erfordern würde. Wir begnügen uns daher mit der Feststellung der Tatsache.

Im stark alkalischen Gebiet wurde zur Berechnung des Verhältnisses der zum Alkohol führenden 2-Elektronenreaktion

$$R\text{-}CH{=}\underline{\bar{O}} \xrightarrow{+\ 2\ e^{\ominus} + 2\ H^{\oplus}} R\text{-}CH_2OH$$

und der zum Radikal-Anion führenden 1-Elektronenreaktion

$$R\text{-}CH{=}\underline{\bar{O}} \xrightarrow{+\ e^{\ominus}} R\text{-}\dot{C}H\text{-}\underline{\bar{O}}|^{\ominus}$$

d.h. $R\text{-}CH_2OH/R\text{-}\dot{C}H\text{-}\underline{\bar{O}}|^{\ominus}$, die Formulierung von HOLLECK und MARSEN (4) benutzt. Entsprechend der, dieser Arbeit entnommenen, Abbildung (Abb.18) bedeutet i_{max} den Grenzstrom des 2-Elektronenschrittes, i_{min} den des 1-Elektronenschrittes. Der Abschnitt a ist proportional der Konzentration des Radikal-Anions, b ist proportional der Konzentration des in 2 Stufen erzeugten Alkohols, bzw. - allgemeiner - der in einem 2-Stufenschritt entstandenen Verbindung. So ist dann $\frac{b}{a+b}$ ein Maß für den Molenbruch des 2-Elektronen-Produktes. Die Auftragung von $\frac{b}{a+b}$ gegen

den pH ergibt den Verlauf eines Dissoziationsgleichgewichtes, das unter $H^{\oplus}$-Abspaltung zum 1-Elektronen-Produkt, dem anionischen Radikal, führt. Die ermittelten Werte für die Aldehyde sind in Tabelle 23 zusammengestellt; in Abbildung 19 ist die Abhängigkeit $\frac{b}{a+b}$ vom pH dargestellt. Für die Ketone, die diese Abhängigkeit nicht so deutlich zeigen, sind die Werte in Tabelle 24 und Tabelle 25 angegeben.

Tabelle 23

$\frac{b}{a+b}$ als Maß für den Molenbruch des 2-Elektronen-Reduktions-Produktes.

Ph-$(CH=CH)_n$-CHO						
	n	0	1	2	3	5
	$i_{min}(\mu A)$	6,1	5,9	5,6	5,4	3,3
pH 6,25	$i_d=i_{max}(\mu A)$	12,1	11,6	10,8	10,5	6,4
	$\frac{b}{a+b}$	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
pH 8,25	$i_d(\mu A)$	12,0	11,6	10,8	10,5	6,4
	$\frac{b}{a+b}$	0,98	1,0	1,0	1,0	1,0
pH 9,1	$i_d(\mu A)$	11,2	10,8	10,3	10,3	6,3
	$\frac{b}{a+b}$	0,85	0,86	0,87	0,90	0,96
pH 9,9	$i_d(\mu A)$	10,0	10,0	9,8	9,9	6,3
	$\frac{b}{a+b}$	0,65	0,72	0,80	0,88	0,98
pH 10,6	$i_d(\mu A)$	7,75	8,5	9,25	9,35	6,3
	$\frac{b}{a+b}$	0,28	0,45	0,7	0,77	0,96
pH 11,4	$i_d(\mu A)$	6,7	7,8	8,8	9,2	6,3
	$\frac{b}{a+b}$	0,1	0,33	0,59	0,74	0,96

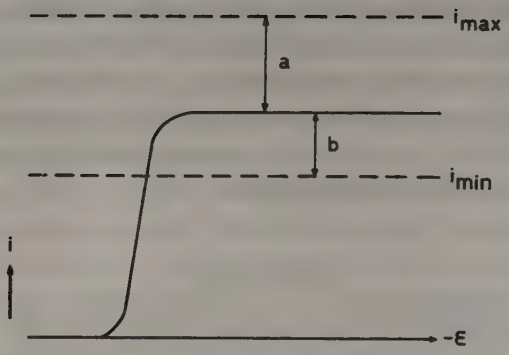


Abb. 18
(Der Arbeit von HOLLECK und MARSEN (4) entnommen)

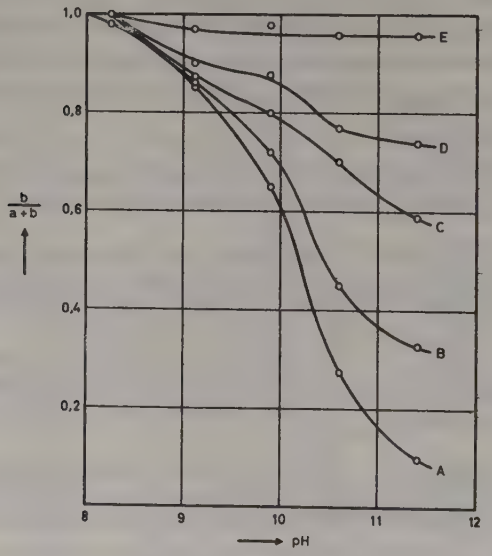


Abb. 19

$\frac{b}{a+b}$ als Maß für den Molenbruch des 2-Elektronen-Reduktions-Produktes in Abhängigkeit vom pH.

A = Benzaldehyd
B = Zimtaldehyd
C = Phenylpentadienal
D = Phenylheptatrienal
E = Phenylundecapentaenal

Tabelle 25

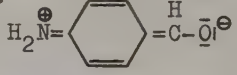
$\frac{b}{a+b}$ als Maß für den Molenbruch des 2-Elektronen-Reduktions-Produktes.

$Ph-(CH=CH)_n-CO-CH_3$				
	n	0	1	2
	$i_{min}(\mu A)$	5,3	5,5	4,9
pH 8,25	$i_d=i_{max}(\mu A)$	10,4	10,6	9,4
	$\frac{b}{a+b}$	1,0	1,0	1,0
pH 9,1	$i_d(\mu A)$	9,2	9,7	8,7
	$\frac{b}{a+b}$	0,75	0,81	0,85
pH 9,9	$i_d(\mu A)$	8,4	8,6	8,4
	$\frac{b}{a+b}$	0,6	0,61	0,78
pH 10,6	$i_d(\mu A)$	7,6	7,9	8,1
	$\frac{b}{a+b}$	0,45	0,47	0,71
pH 11,4	$i_d(\mu A)$	5,5	6,6	7,0
	$\frac{b}{a+b}$	0,03	0,21	0,46

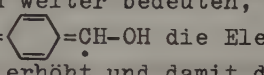
2. Die p-Dimethylamino-substituierten Phenylpolyenaldehyde und Diphenylpolyenketone.

Bei den untersuchten p-Dimethylamino-substituierten Phenylpolyenaldehyden und -ketonen können wir die übliche 2-Elektronenstufe nicht finden. Statt dessen zeigt sich folgendes: Die Diffusionsstromhöhe der jeweiligen reinen Dimethylaminoverbindung steigt nicht nur in dem Maße an wie seiner Konzentration gemäß dem Gleichgewicht (Seite 46) entsprechen würde - das Gleichgewicht wurde hier auf Grund der Konzentration der Ammoniumverbindung ermittelt -, sondern man erhält einen von pH zu pH immer größer werdenden Zuwachs, sodaß schließlich etwa eine 1 1/2-Stufe erreicht wird; im alkalischen Gebiet sinkt der Diffusionsstrom wieder ab, jedoch nicht ganz auf die Höhe eines 1-Elektronenschrittes. Auf Grund dessen erhielten wir auch bei der Berechnung des Diffusionskoeffizienten der jeweiligen p-Dimethylaminoverbindung (Tabelle 7, Seite 22) bei Zugrundelegung eines 1-Elektronenschrittes nicht einen bestimmten Wert, sondern einen mit dem pH größer werdenden Koeffizienten, welcher schließlich, wenn das Gleichgewicht bereits restlos auf der Seite der reinen p-Dimethylaminoverbindung liegt, etwa den 1 1/2-fachen Wert gegenüber dem unsubstituierten Aldehyd bzw. Keton erreicht. Bei der Berechnung der bei der Reaktion anteiligen Elektronen nach (Gl.2), Seite 18, ergibt sich, daß der Wert 1 für n_e um etwa 0,35 überschritten wird (Tabelle 5, Seite 19).

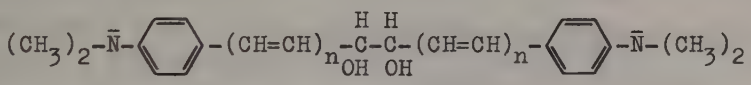
Auch HOLLECK und MARSEN (4) zeigen an verschieden substituierten Aldehyden, darunter o- und p-Aminobenzaldehyd, daß im sauren Gebiet keine getrennte Doppelstufe vorhanden ist. Sie sind der Meinung, daß das Auftreten chinoider Formen hierfür verantwortlich ist, z.B.:



Wir haben vorher schon gezeigt, daß das erste Halbstufenpotential bei den substituierten Verbindungen generell negativer liegt als bei den nicht-substituierten Aldehyden und Ketonen und auch gegenüber isoelektronischen Verbindungen (Seite 39 un Seite 40). Dies war verständlich, weil die durch die >N̄-Gruppe

erhöhte Elektronendichte eine Erschwerung der π-Trennung ergibt. Das würde nun weiter bedeuten, daß an dem nunmehr restierenden Radikal  die Elektronendichte wegen der chinoiden Struktur erhöht und damit das zweite Halbstufenpotential negativer wird. Es wäre nun möglich, daß es in der verwendeten Pufferlösung wegen der Wasserstoffabscheidung nicht mehr zu vermessen ist.

Wir finden in einem gewissen pH-Gebiet einen etwas erhöhten Grenzstrom bzw. eine Elektronenzahl um 1,4; im alkalischen Gebiet geht dieser Grenzstrom wieder auf die Höhe etwa eines 1-Elektronenschrittes zurück. HOLLECK und MARSEN (4) sind hier im Falle des p-Aminobenzaldehyds der Meinung, daß ein Diaminohydrobenzoin entsteht. Unsere p-Dimethylaminopolyenaldehyde würden dann etwa zu



reagieren.

Das Fehlen der Doppelstufe zumindest im sauren Gebiet würde bedeuten, daß hier die Reduktion sofort zum Alkohol führt. Ob dieser Vorgang völlig isoliert vom ersten Elektronenschritt abläuft, läßt sich zunächst noch nicht sagen. Wir müßten dann eigentlich einen 2-Elektronenschritt finden; wir konnten aber bisher nur eine Beteiligung von ~1,4 Elektronen ermitteln.

Den Rückgang im stark basischen Gebiet finden wir ebenso wie HOLLECK und MARSEN (4). Soweit man erkennen kann, scheint tatsächlich ein Teil der jeweiligen Verbindung direkt zum Alkohol reduziert zu werden. Einen sicheren Mechanismus können wir jedoch nicht angeben.

IV. Experimentelles

1. Die Darstellung der Präparate.

a) Die Phenylpolyenaldehyde

Phenyl-$(CH=CH)_n$-CHO

Die Glieder der Reihe mit n = 2, 3 und 5 wurden nach den Angaben von R. KUHN und WINTERSTEIN (30) und SCHMITT (31) dargestellt. Die Schmelzpunkte stimmten mit denen in der Literatur überein. Sämtliche, zur Messung verwendeten Substanzen waren spektralrein. Benzaldehyd und Zimtaldehyd waren MERCK'sche Präparate, die durch Destillation spektralrein erhalten werden konnten.

b) Die Phenyl-Methylpolyenketone

Phenyl-$(CH=CH)_n$-CO-CH_3

Die ersten beiden Glieder der Reihe mit n = 0 und 1, also Acetophenon und Benzalaceton waren MERCK'sche Präparate. Sie wurden mehrfach destilliert und der Reinigungsvorgang spektrophotometrisch kontrolliert. Cinnamalaceton (n = 2) wurde nach Angaben von v. KOSTANECKI (32), SCHOLTZ (33) und KÄSBAUER (34) dargestellt.

c) Die Diphenylpolyenketone

Phenyl-$(CH=CH)_n$-CO-Phenyl

Das erste Glied dieser Reihe, Benzophenon, wurde käuflich erworben (p.A. MERCK) und erwies sich nach mehrmaligem Umkristallisieren als spektralrein.
Benzalacetophenon (n = 1) konnte nach der von KÄSBAUER (34) ausgearbeiteten Darstellung (nach Angaben von v. KOSTANECKI (32) und SCHOLTZ (33)) durch Kondensation von Benzaldehyd mit Acetophenon (Molverhältnis 1 : 1) glatt erhalten werden Cinnamalacetophenon, also das Glied dieser Reihe mit n = 2, war ebenfalls leicht darstellbar durch Kondensation von Zimtaldehyd mit Acetophenon. Als Katalysator diente bei der

Darstellung der beiden Präparate 10 %ige NaOH, das in die auf +10°C abgekühlte Lösung unter Rühren eingetropft wurde.

d) Die p-Dimethylaminophenylpolyenaldehyde

$(CH_3)_2$-$\bar{N}$-Phenyl-$(CH=CH)_n$-CHO

p-Dimethylaminobenzaldehyd war ein Präparat der Firma MERCK und diente auch als Ausgangssubstanz für die Darstellung der anderen Glieder dieser Reihe mit n = 1 und 2.
p-Dimethylaminozimtaldehyd wurde nach der Vorschrift von KÖNIG, SCHRANK und RÖSCH (35) durch Kondensation von p-Dimethylaminobenzaldehyd mit Paraldehyd in H_2SO_4 konz. als Lösungs- und Kondensationsmittel hergestellt. Eine Darstellung analog der Vorschrift von SCHMITT (31), die allerdings nur für nicht-substituierte Polyenaldehyde gilt, nämlich die Kondensation mit techn. Acetaldehyd in Äthanol als Lösungsmittel und Piperidinacetat als Kondensationsmittel, erwies sich in diesem Falle als ungeeignet.
p-Dimethylaminophenylpentadienal allerdings, konnte analog der SCHMITT'schen Vorschrift (31) und nach KÄSBAUER (16) durch Kondensation von p-Dimethylaminobenzaldehyd in Äthanol mit Crotonaldehyd und Piperidinacetat als Kondensationsmittel gewonnen werden. Die Ausbeute war jedoch sehr gering; sie betrug 3 % der Theorie, spektralreiner Aminodienal.

e) Die p-Dimethylaminodiphenylpolyenketone

$(CH_3)_2$-$\bar{N}$-Phenyl-$(CH=CH)_n$-CO-Phenyl

Es wurden die Glieder dieser Reihe mit n = 1 und 2 nach den Angaben von BEILSTEIN (36) und nach KÄSBAUER (16) dargestellt.

2. Lösungsmittel.

Als Lösungsmittel für die zu polarographierenden Substanzen haben wir durchweg 1,4-Dioxan verwendet, in dem die Substanzen am besten löslich sind. Das 1,4-Dioxan wurde vor seiner Verwendung zwei Mal destilliert. Da es trotzdem immer noch Spuren von Carbonylgruppenverbindungen enthalten konnte, wie aus der neueren Literatur bekannt ist (37), die ihrerseits ein Halbstufen-

-potential ergeben, wurden, wie bei der Meßmethodik beschrieben, die durch diese Verunreinigung auftretenden Potentiale durch Differenzbildung in ihrem Einfluß auf das Meßergebnis entfernt.

3. Meßmethodik.

Zur Bestimmung der polarographischen Halbstufenpotentiale und der Diffusionsstromhöhen stand das Gerät der Firma LEYBOL Mod.Nr. 35, zur Verfügung.
Das Spiegelgalvanometer, das eine Empfindlichkeit von 2,3 •10 $mm \cdot A^{-1}$ besitzt, war in einem Abstand von 0,8 m vom Schlitzverschluß der Phototrommel des Polarographen erschütterungsfrei aufgebaut. Das Galvanometer war mit einem Empfindlichkeitsumschalter so abgeglichen, daß es sich aperiodisch einstellte.
Die Aufnahme erfolgte photographisch (AGFA-Bromsilber-Registr papier), wobei zur Vermeidung von Tages- und künstlichem Stre licht der Raum zwischen Galvanometer und Registriertrommel lichtsicher abgedeckt war.
Als Elektrolysenzelle wurde eine neuartige Zelle der Firma ATLAS verwendet, welche eine, durch Diaphragma gesonderte, Bezugselektrode besitzt und es gestattet, polarographische Aufnahmen schnell und unter Luftabschluß vorzunehmen (38). Das Auswechseln des Diaphragmagefäßes erfolgt dabei ohne Verstellen der Kapillare innerhalb kürzester Zeit.
Die Entlüftung geschah durch 20-minütiges Hindurchleiten von reinem Stickstoff. Zur Vermeidung von Konzentrationsänderunge durch Verdampfen von Lösungsmittel während der Entlüftung, wurde der Stickstoff zunächst durch eine kleine, mit Leitsalzlösung gefüllte Waschflasche geleitet. Eine zweite, hinter di Elektrolysenzelle geschaltete Waschflasche, verhinderte das erneute Eindringen von Sauerstoff nach Beendigung der Entlüftung.
Besondere Sorgfalt wurde auf die Wahl des Kapillarrohres gelegt. Es kam durchweg eine Zylinderkapillare zur Anwendung, die bei 60 cm Niveauhöhe eine Tropfzeit von 2,4 Sekunden besaß und über einen Mipolamschlauch mit dem Quecksilber-Vorrat

-gefäß verbunden war.
Als Spannungsgeber fungierte ein 6-Volt-Bleiakkumulator. Die Spannung wurde über einen variablen Vorwiderstand auf den Wert von 3 Volt eingestellt und mit Hilfe eines Normalelements geeicht.
Da die gemessenen Verbindungen unter Umständen relativ instabil sind, wurden die Stammlösungen höchstens 3 Stunden vor der Messung hergestellt. Dazu wurden die Verbindungen jeweils abgewogen, in 1,4-Dioxan gelöst und die Konzentration mit Hilfe des ZEISS'schen Spektralphotometers kontrolliert. Die zur Messung gelangende Menge wurde mit ebensoviel Pufferlösung versetzt.
Da bei unserer polarographischen Reduktion nach dem Schema

$$R + 2\ H^{\oplus} + 2\ e^{\ominus} \longrightarrow RH_2$$

ein Verbrauch von Wasserstoffionen an der Elektrodenoberfläche stattfindet, mußte die Lösung gut gepuffert sein, wenn eine Änderung des pH in der Reaktionszone vermieden werden sollte.
Als Pufferlösungen wurden verwendet:

1,00 n HCl = pH 0 ($pH_{corr.}$ 0,092)
0,50 n HCl = pH 0,30 ($pH_{corr.}$ 0,418)
0,17 n HCl = pH 0,78 ($pH_{corr.}$ 0,888)
0,10 n HCl = pH 1,00 ($pH_{corr.}$ 1,098)
0,05 n HCl = pH 1,30 ($pH_{corr.}$ 1,382)
0,025 n HCl = pH 1,60 ($pH_{corr.}$ 1,668)

Die pH-Korrekturen wurden nach den Angaben im D'ANS-LAX (39) - für wässrige Lösung - vorgenommen.
Die folgenden Pufferlösungen waren dieselben als die von FIELDS und BLOUT (11) angegebenen, nämlich

0,2 m NaOAc - HCl für den pH-Bereich 2,00 - 4,45
0,2 m NaOAc - HOAc für den pH-Bereich 5,05 - 6,60
0,2 m NaOH - NH_4Cl für den pH-Bereich 8,10 - 11,80

Zur Vermeidung eines Potentialabfalles in der Lösung war noch etwas KCl bzw. Tetramethylammoniumjodid als Leitsalz zugesetzt worden, sodaß die Gesamtkonzentration an Leitelektrolyt etwa das 150-fache der Depolarisatorkonzentration betrug. Zur Vermeidung der, bei polarographischen Bestimmungen häufig auf-

-tretenden Strom-Maximas wurde der Lösung außerdem ein Tropfen einer 0,05 %igen Gelatinelösung als oberflächenaktiver Stoff zugesetzt.

Die pH-Messung erfolgte mit der Glaselektrode. Dazu stand ein Röhrenvoltmeter zur Verstärkung der auftretenden, schwachen Spannungen der Firma PUSL (München) zur Verfügung, das mit einem 16-Volt-Edisonakkumulator gespeist wurde.

Das, bei "Lösungsmittel" schon angeführte, mögliche Vorhandensein von Carbonylgruppenverbindungen im 1,4-Dioxan, wurde in seinem Einfluß auf die Messung durch Differenzbildung eliminiert; sämtliche Meßwerte wurden durch Differenzbildung der gemessenen Kurve gegen eine, für den jeweiligen pH aufgenommene, Kurve des reinen 1,4-Dioxan ermittelt. Für jede neue Dioxan-Lieferung wurde die jeweilige Vergleichskurve stets neu bestimmt. In der folgenden Abbildung (Abb. 20) ist eine solche Ermittlung der tatsächlichen Potentialwerte nach der Differenzmethode angegeben:

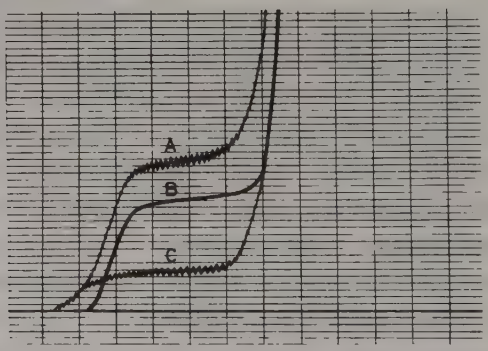


Abb. 20

A = Stromspannungskurve der Lösung;
B = tatsächliche Stromspannungskurve des Depolarisators;
C = Stromspannungskurve des 1,4-Dioxans.

In Abbildung 21 ist noch ein Originalversuch angegeben.

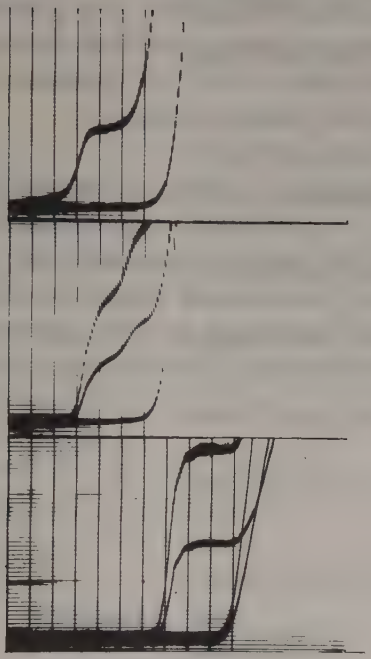


Abb. 21

Polarogramme des p-Dimethyl-aminozimtaldehyd (Originalaufnahme)

Oben: pH 0,092
Mitte: pH 0,888 (bei 2 Galvanometerempfindlichkeiten)
Unten: pH 5,05 (bei 2 Galvanometerempfindlichkeiten)

Die jeweils rechts liegende Kurve entspricht der Lösung ohne Depolarisator.

Für die Bestimmung eines Halbstufenpotentials sowie des i_d-Wertes wurden mehrere Messungen durchgeführt und der "Volt-Wert" von mindestens 3 übereinstimmenden Messungen als Halbstufenpotential, bzw. der dabei auftretende Grenzstrom als Diffusionsstromstärke, festgelegt. Die erhaltenen Kurven waren

reproduzierbar und die Halbstufenpotentiale bzw. Diffusionsstromstärken identisch bei Aufnahme mit steigender oder fallender, angelegter Spannung.
Die angegebenen Werte beziehen sich auf die gesättigte Kalomelelektrode bei $22^{\circ} \pm 1^{\circ}$ C. Auf eine größere Genauigkeit der Temperaturkonstanz haben wir hier verzichtet, da der Stromwert sich nur um $\sim 1{,}5$ % / 1° C ändert, also innerhalb der Fehlergrenze der Messung liegt.

Die optischen Messungen wurden mit dem ZEISS-Spektralphotometer, Typ M 4 Q, vorgenommen. Die Halbwertsbreite der jeweils eingestrahlten Bande war wesentlich kleiner als die Halbwertsbreite der gemessenen Bande ($\Delta s / \Delta \tilde{\nu}_{1/2} \sim 0{,}15$), sodaß die Extinktionskoeffizienten in dem gegebenen Lösungsmittel innerhalb der Fehlergrenze den maximalen entsprachen.

V. L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

(1) v.STACKELBERG M. — HOUBEN-WEYL: Meth.d.org.Chemie, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-Göttingen (1949), B.III/2

(2) SCHWABE K., OHLOFF G. u. BERG H. — Ztschr.Elektroch.57,293(1953)

(3) PASTERNAK R. — Helv.Chim.Acta 31,753(1948)

(4) HOLLECK L. u. MARSEN H. — Ztschr.Elektroch.57,301(1953) 57,944(1953)

(5) HOLLECK L. u. KASTENING B. — Ztschr.Elektroch.63,166(1959)

(6) BRÜCK D. u. SCHEIBE G. — Ztschr.Elektroch.61,901(1957)

(7) COULSON D.M. u. CROWELL W.R. — J.Am.Ch.Soc.74,1290(1952)

(8) BAKER J.W., DAVIES W.G. u. HEMMING M.L. — J.Ch.Soc.(L),692(1940)

(9) THOMAS J.F. u. BRANCH G. — J.Am.Ch.Soc.75,4793(1953)

(10) PAHL E. — Diplomarbeit, Univ.München 1959

(11) FIELDS M. u. BLOUT E.R. — J.Am.Ch.Soc.70,930(1948)

(12) LEWIS G.N. u. CALVIN M. — Chem.Rev.25,279(1939)

(13) KUHN H. — Ztschr.Elektroch.53,185(1949)

(14) GERGELY E. u. IREDALE T. — J.Ch.Soc.(L),3226(1953)[x)]

(15) KORSCHUNOW I.A. u. Mitarbeiter — Betriebs-Lab.(russ.)16,144(1950)[x)]

(16) KÄSBAUER F. — Dissertation, Univ.München 1957

(17) ILKOVIC D. — Trav.Chim.Czech.6,498(1934)

(18) HAUSER K.W., KUHN R. u. Mitarbeiter — Ztschr.Phys.Ch. B 29,384(1935)

(19) SCHEIBE G., BRÜCK D. u. DÖRR F. — Ber.85,867(1952) Ztschr.Elektroch.54,403(1950)

SCHEIBE G., KERN J. u. DÖRR F. — Ztschr.Elektroch.63,117(1959)

(20) BRDICKA R. — Cas.ces.Lekarn.58,38(1945)[x)]

(21) DOLE M., COULSON D.M. u. CROWELL W.R. — J.Am.Ch.Soc.74,1920(1952)[x)]

(22) SCHMID R.W. u. HEILBRONNER E. — Helv.Chim.Acta 37,1453(1954)[x)]

(23) SCHEFFEL G. — Ztschr.Elektroch.58,793(1954)

(24) SHIKATA M. u. TACHI I. — J.Ch.Soc.(Japan),53,834(1932)

(25) TACHI I. — Mem.Coll.Agr.Kyoto Imp.Univ. 42,1(1938)

(26) BROCKMANN R.W. u. PEARSON D.E. — J.Am.Ch.Soc.74,4128(1952)

(27) HUISGEN R., BRADE H., UGI I. u. RAUENBUSCH F. — A. 586,30(1954)

HUISGEN R. BRADE H. — Ber.90,1432(1957)

(28) PFEIFFER P. u. KLEU H. — Ber.66,1058(1933)

(29) SEMERANO G. u. DE PONTE G. — Gazz.Chim.Ital.62,991(1932)

(30) KUHN R. u. WINTERSTEIN A. — Helv.Chim.Acta 11,111(1928) 12,496(1929)

(31) SCHMITT I. — A. 547,270(1942)

(32) v.KOSTANECKI St. u. ROSSBACH G. — Ber.29,1492

(33) SCHOLTZ M. — Ber.28,1730

(34) KÄSBAUER F. — Diplomarbeit, Univ.München 1956

(35) KÖNIG W., SCHRANK W. u. RÖSCH G. — Ber.61,1074(1928) Ber.37, 827(1904)

(36) BEILSTEIN — Handb.d.org.Ch.7,364(192) 7,390(208)

(37) — Angew.Chemie 21.III.1957

(38) — LEYBOLD's polar.Ber.II,2,(1958)

(39) D'ANS J. u. LAX E. — Taschenbuch f.Chemiker u.Physiker, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-Göttingen 1949,S.849

---

x) Halbstufenpotentiale wiedergegeben in K.SCHWABE: Polarographie und chemische Konstitution org.Verb., Akademie-Verlag Berlin 1957.

T e i l II :

UR-UNTERSUCHUNGEN

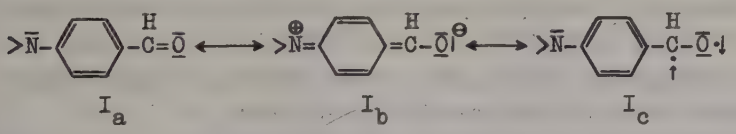
Inhaltsverzeichnis

		Seite
I.	Einleitung und Meßergebnisse	1
II.	Diskussion	21
	1. Die C-H-Ober- bzw. Kombinationsschwingung der CHO-Gruppe (Doppelbande)	21
	2. Die Valenzschwingung der Carbonylgruppe . . .	21
	3. Die olefinische C=C-Valenzschwingung und die C=C-Gerüstschwingungen	32
	4. Die "out of plane"-Schwingung C-H in der CH=CH-trans-Gruppe	36
	5. Die nach dem Kaliumbromid-Einbettungsverfahren erhaltenen Banden	37
	6. Zusammenhang zwischen Carbonylfrequenz und Halbstufenpotential	40
III.	Experimentelles	42
IV.	Literaturverzeichnis	44

I. Einleitung und Meßergebnisse

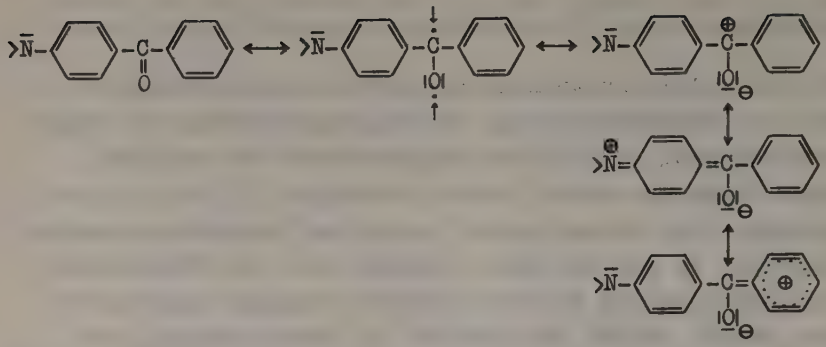
Für die p-Dimethylaminophenylpolyen-Carbonyldonatoren wurden zur Charakterisierung des Resonanzeffektes die Hauptabsorptionsbande und die Bildungskonstante von Donator-Acceptor-Komplexen schon früher untersucht (1)(2). Im vorhergehenden Teil dieser Arbeit wurde das Halbstufenpotential hinzugefügt. Es sollten daher nunmehr noch die UR-Spektren und insbesondere die der funktionellen Gruppen untersucht werden. FUSON, JOSIEN und SHELTON (3) haben gezeigt, daß zwischen der C=O-Valenzschwingung und dem Halbstufenpotential gewisse Zusammenhänge bestehen, die durch eine neuere Arbeit von ITO, INUZUKA und IMANISHI (4), über den Zusammenhang zwischen Entkoppelungsbande und Valenzschwingung der C=O-Gruppe, ergänzt werden.
Zum Vergleich wurden auch die nicht-substituierten Phenylpolyenaldehyde und -ketone vermessen, auch soweit sie schon bekannt sind. Hierfür war die Tatsache gültig, daß stets alle Verbindungen unter den gleichen Apparatur- und Lösungsmittelbedingungen untersucht werden sollen. Gerade im UR machen sich apparative Effekte besonders bemerkbar.

Im Zusammenhang mit dem bei den Halbstufenpotentialen Gesagten muß z.B. für die Aldehyde gelten:



I_a I_b I_c

Für die radikalische Struktur I_c soll angenommen werden, daß die Spins antiparallel sind, daß also die gleiche Multiplizität vorliegt wie bei I_b. Gegenüber einem nicht-substituierten Aldehyd muß daher die C=O-Valenzschwingung langwellig verschoben sein. Bei den entsprechenden Phenyl-Phenyl-Ketonen können die Verhältnisse etwas geändert sein, weil die Carbonylgruppe nicht endständig, sondern gekreuzt ist. Hier gilt etwa:



Im Folgenden sind jeweils die Spektren der p-Dimethylamino-verbindungen und zugleich die der Grundaldehyde bzw. -ketone, sowie das des Dimethylanilins angegeben (Abb. 1 - 20). Wir verwendeten als unpolares Lösungsmittel CCl_4. Die Untersuchung im Dioxan-Wassergemisch war aus apparativen Gründen nicht möglich (NaCl). Einige Verbindungen sind außerdem auch noch nach dem KBr-Einbettungsverfahren vermessen worden.
Die in den Bandentabellen (Tabelle 1 - 8) angegebenen Extinktionskoeffizienten wurden, da es sich um reine Substanzen handelt, von der jeweiligen 100 %-Linie gerechnet (ϵ in $Lit \cdot Mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ (lg 10)). Der Spalt wurde nach dem Programm 3 gesteuert.
Für die einzelnen Absorptionen sind, soweit sie einigermaßen charakteristisch erscheinen, in den Tabellen 1 - 8 auch Zuordnungen angegeben (5)(6). Wir haben jedoch nur die wesentlichen Banden genauer untersucht. Dies sind:

1) Die C-H-Valenzschwingung der CHO-Gruppe (Ober- bzw. Kombinationsschwingung).
2) Die C=O-Valenzschwingung.
3) Die olefinische C=C-Valenzschwingung und die C=C-Gerüstschwingungen des Phenylringes.
4) Die C-H-Deformationsschwingung der CH=CH-trans-Gruppe.

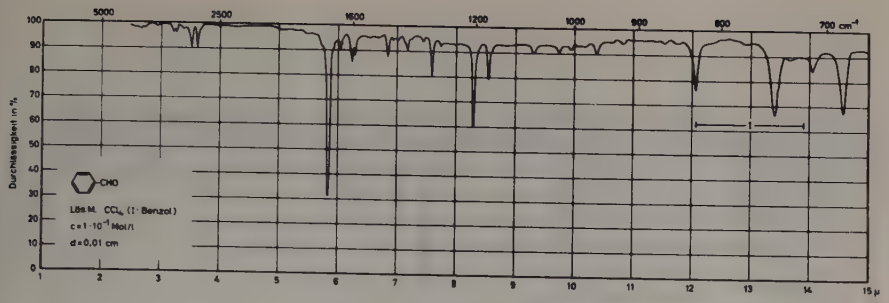


Abb. 1 Benzaldehyd

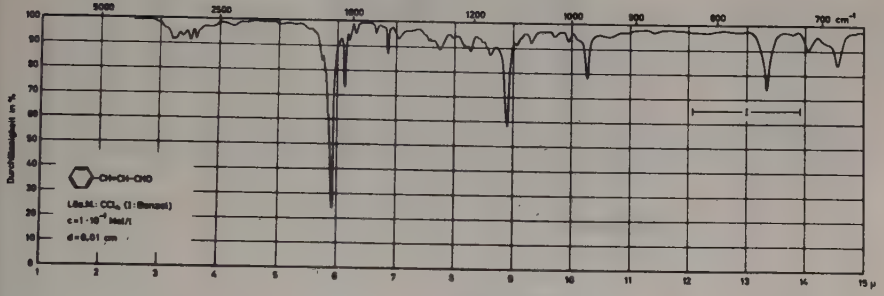


Abb. 2 Zimtaldehyd

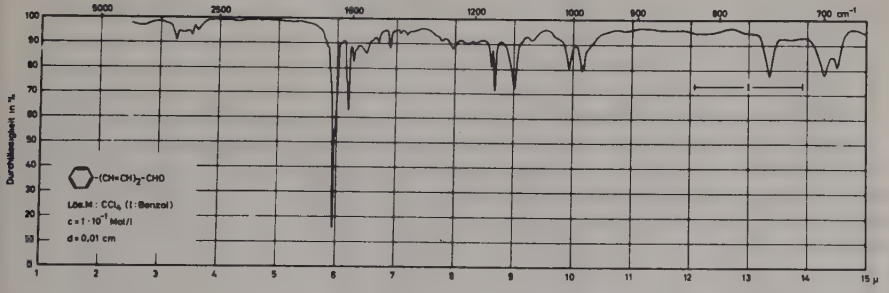


Abb. 3 Phenylpentadienal

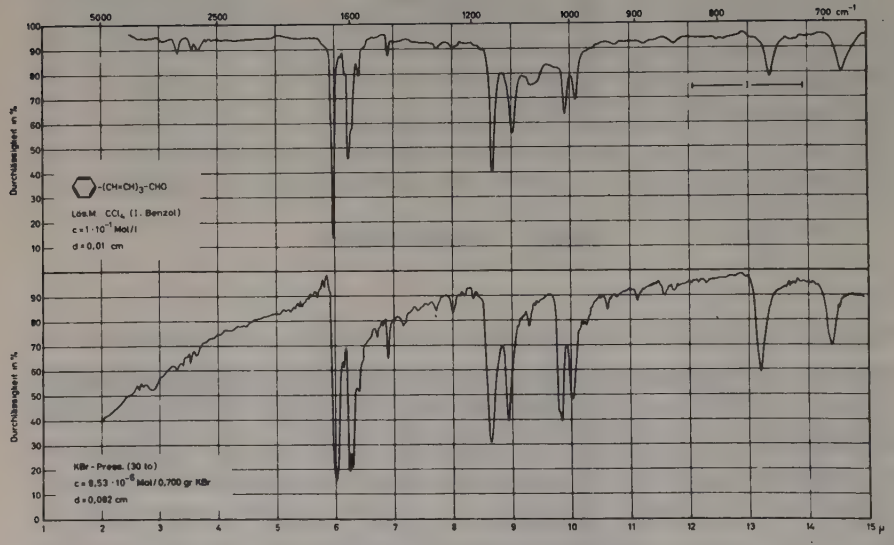


Abb. 4 Phenylheptatrienal

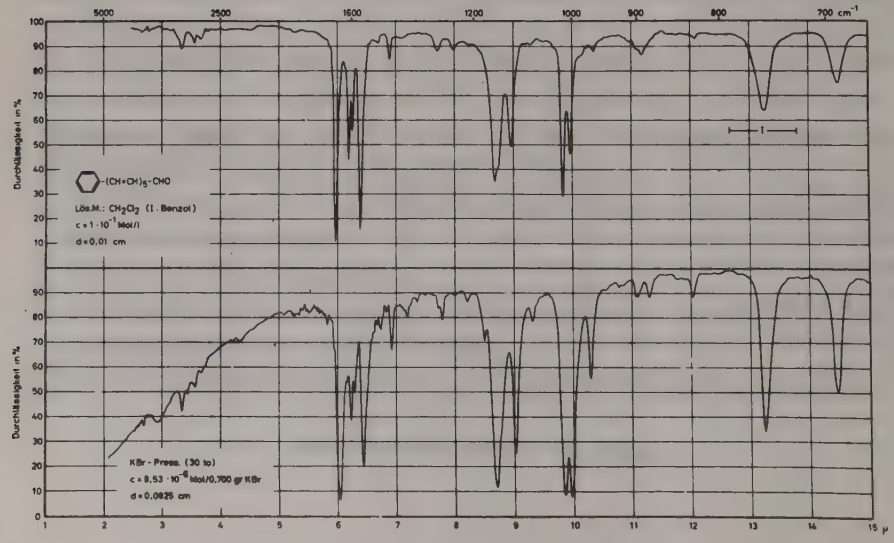


Abb. 5 Phenylundecapentaenal

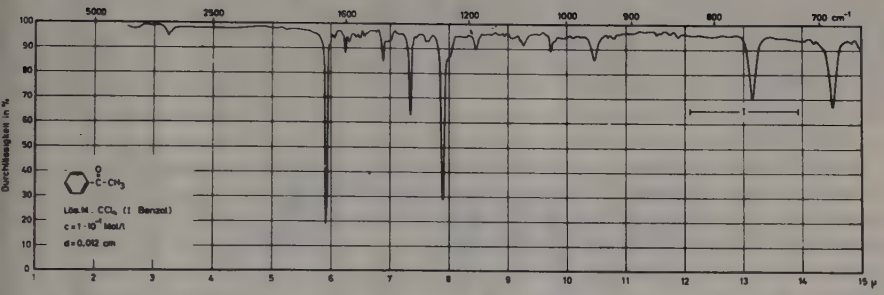


Abb. 6 Acetophenon

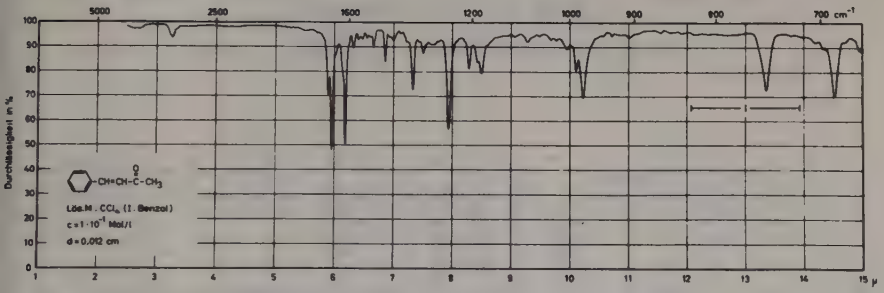


Abb. 7 Benzalaceton

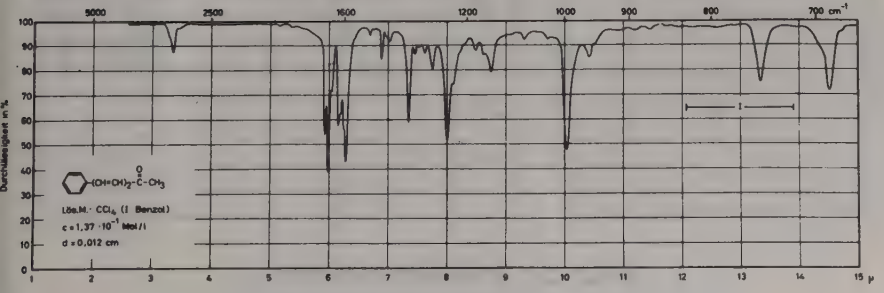


Abb. 8 Cinnamalaceton

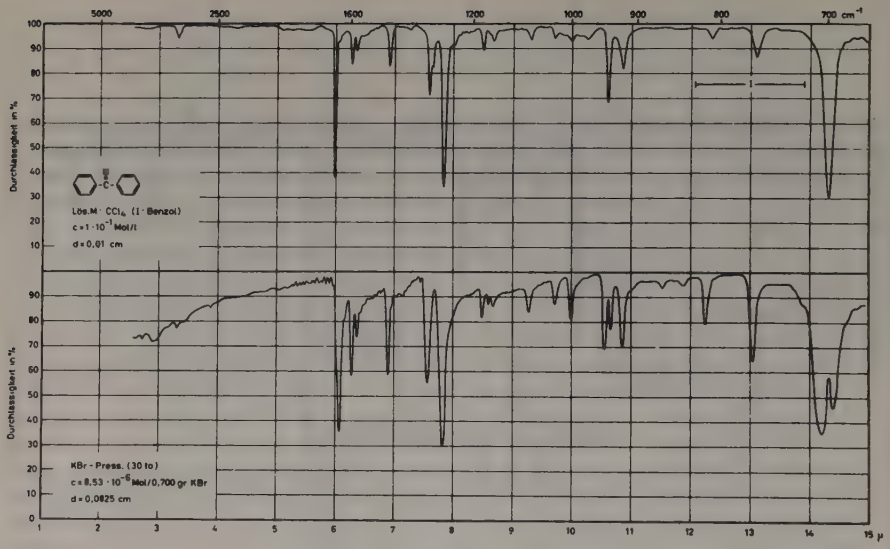


Abb. 9 Benzophenon

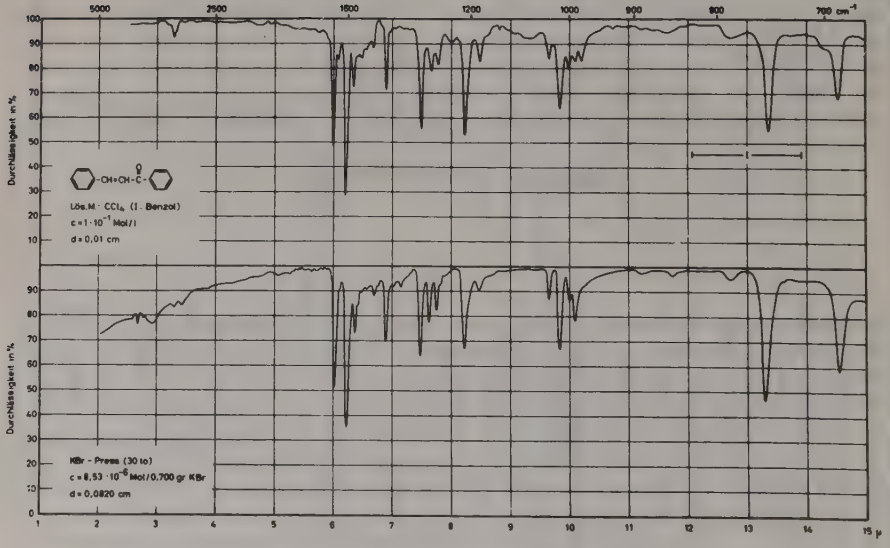


Abb. 10 Benzalacetophenon

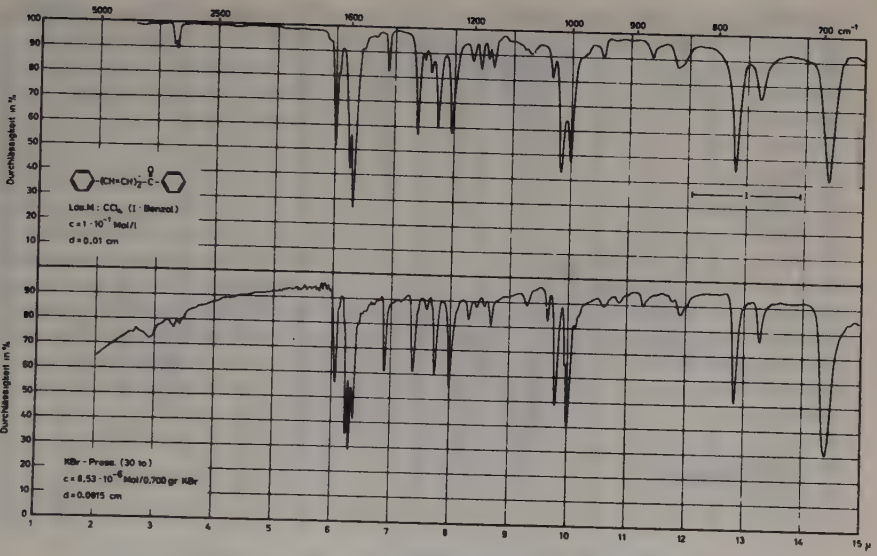


Abb. 11 Cinnamalacetophenon

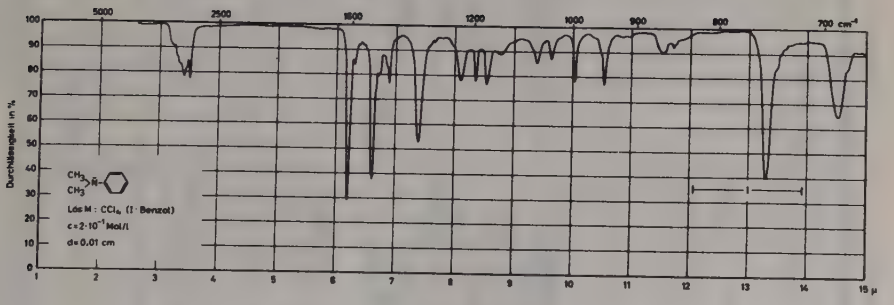


Abb. 12 Dimethylanilin

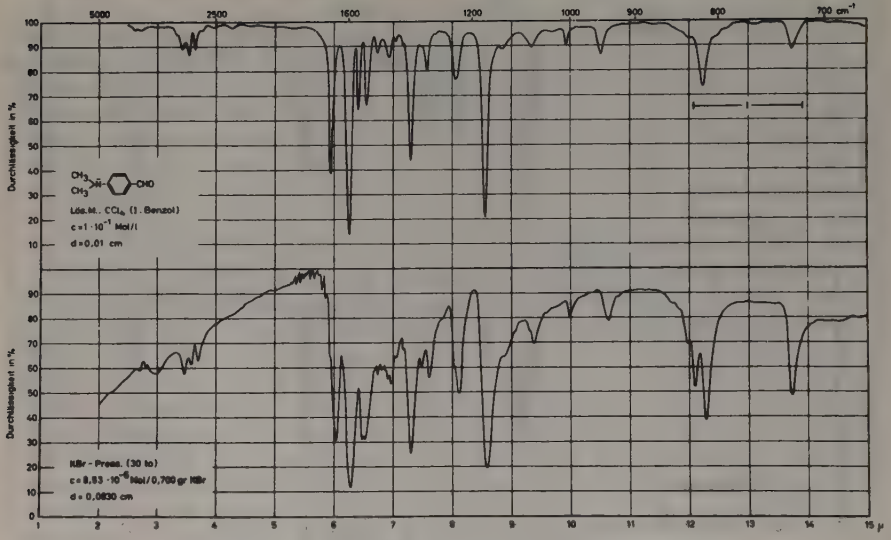


Abb. 13 p-Dimethylaminobenzaldehyd

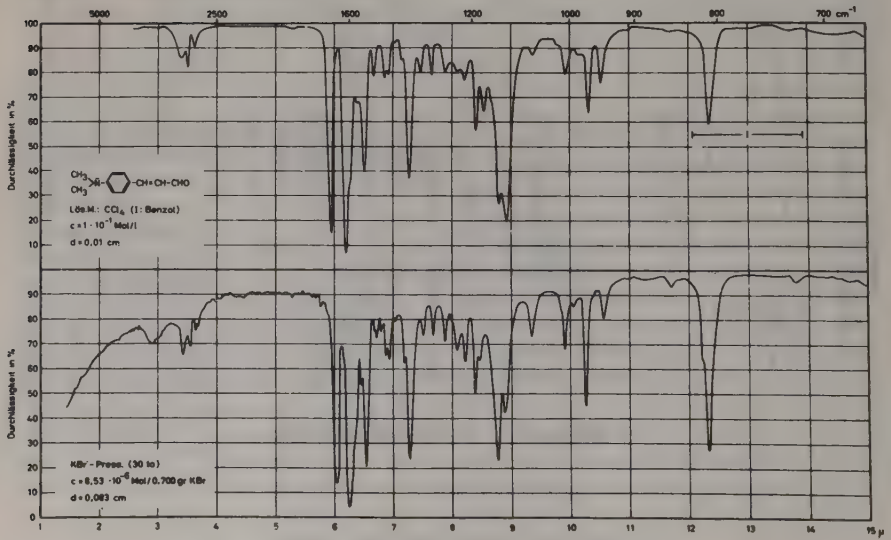


Abb. 14 p-Dimethylaminozimtaldehyd

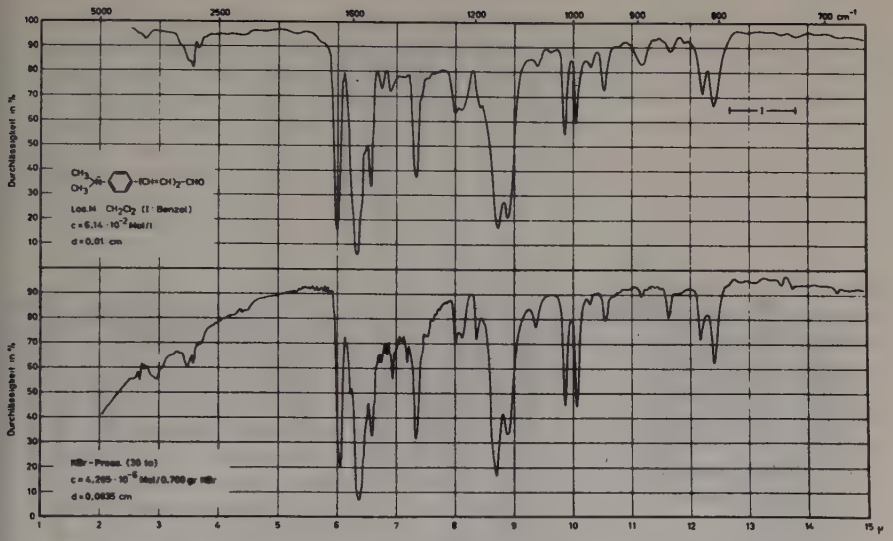


Abb. 15 p-Dimethylaminophenylpentadienal

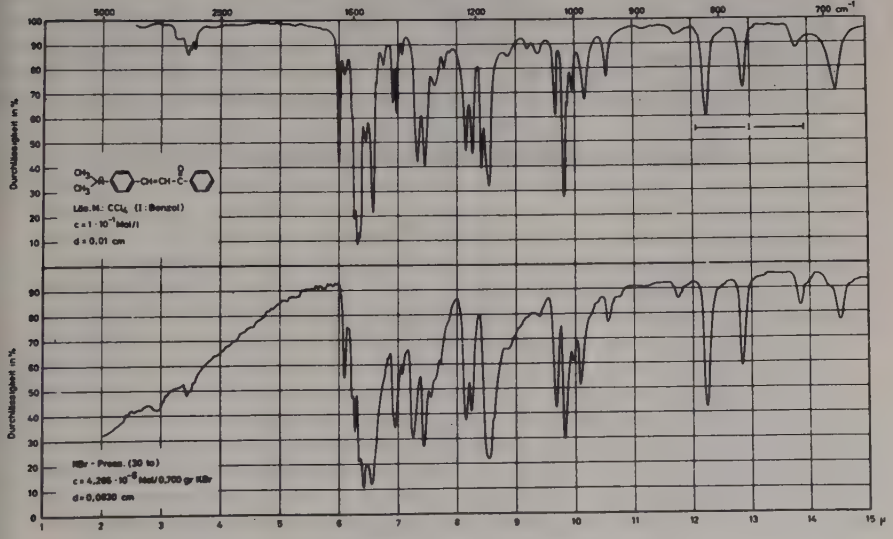


Abb. 16 p-Dimethylaminobenzalacetophenon

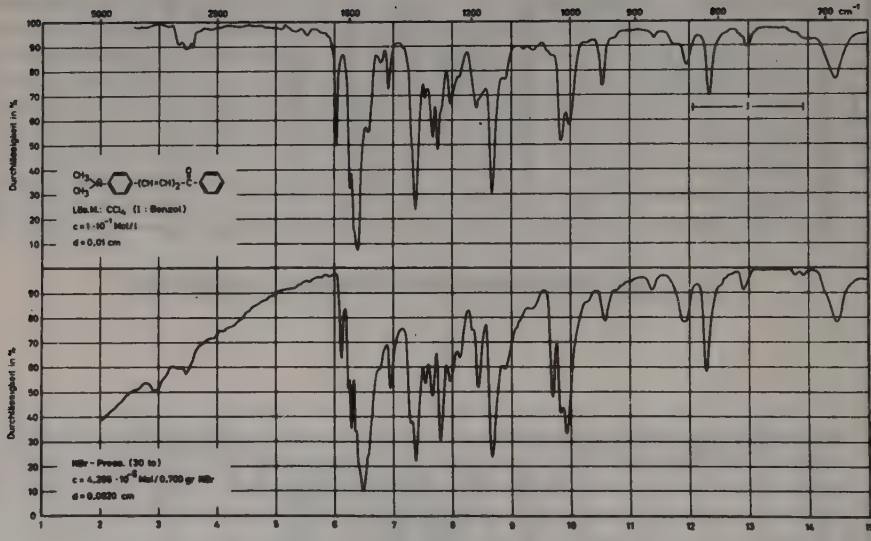


Abb. 17 p-Dimethylaminocinnamalacetophenon

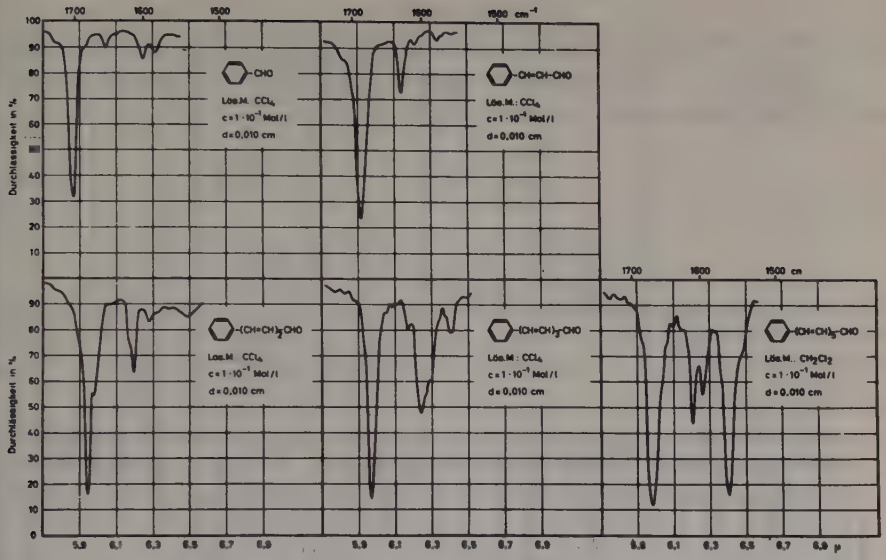


Abb. 18 Phenylpolyenaldehyde (3:1 mechanisch gedehnt)

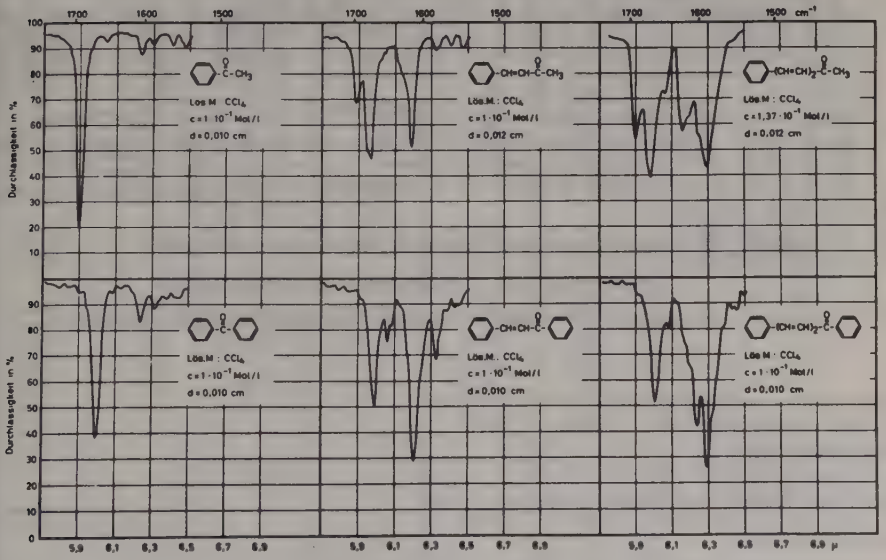


Abb. 19 Phenylpolyenketone und Diphenylpolyenketone (3:1 mechanisch gedehnt)

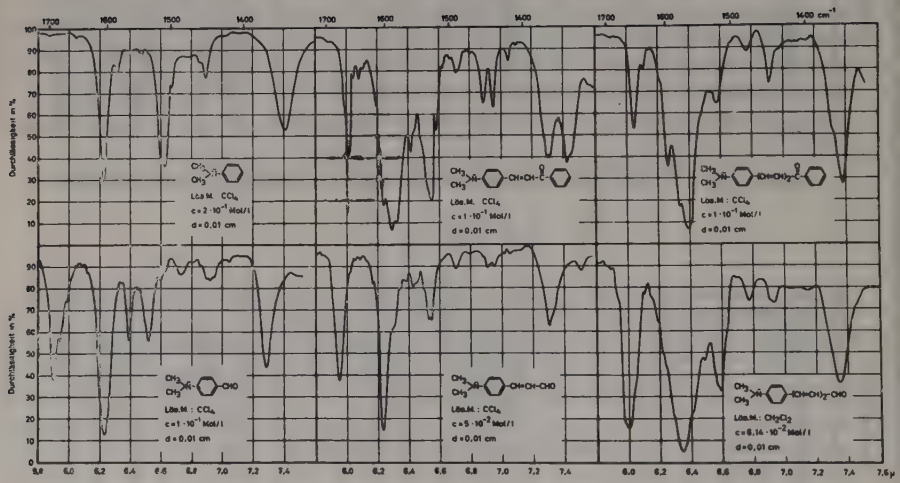


Abb. 20 p-Dimethylaminophenylpolyenaldehyde, p-Dimethylaminodiphenylpolyenketone und Dimethylanilin (3:1 mechanisch gedehnt)

Tabelle 1

Benzaldehyd		p-DA-Benz-aldehyd		Dimethylanilin		Art der Schwingung
$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	ε	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	ε	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	ε	
3077 3030	10 10					
		2890	45	2924 2841	50 52	
2809 2732	37 37	2801 2725	58 47			C-H-Valenzschw.v.CHO (Ober-bzw.Komb.schw.)
1704	505	1695	408			C=O-Valenzschw.
1653	41					
1600 1585	65 50	1605 1585	848 184	1608 1582	262 36	C=C-Ringschw.
		1534 1483	173 52	1489	48	
1458	50	1445	60	1451	55	C-H-Deform.schw. (Ring)
1389	41	1418 1393	29 33			
		1372	354	1351	139	CH_3-N-Deform.schw.
1340 1314 1287 1203	21 89 31 217	1333 1319 1241	41 89 107	1235 1198	52 52	
1170	97	1166 1129	676 45	1171	56	Gebiet der C-H-De-form.schw.bei Mono bzw. 1,4-Disubstit.
1075 1026 1004	41 41 31	1006	39	1064 1038 995	32 26 50	
963 922 826	41 19 114	951 817	57 130	948 934 (866	54 15 18)	
744	173			752	188	δ-C-H-Schw.bei Mono-substitution
		726	49			δ-C-H-Schw. bei 1,4-Disubstitution
685	165			687	90	δ-C-H-Schw.bei Mono-substitution

Tabelle 2

Zimtaldehyd		p-DA-Zimtaldehyd		Art der Schwingung
$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	ε	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	ε	
3106	31			
3058	31			
2959	27	2941	58	
2825	33	2841	79	C-H-Valenzschw.v.CHO
2747	33	2755	37	(Ober-bzw.Komb.schw.)
1686	615	1678	816	C=O-Valenzschw.
1631	132	1605	(1408)	C=C-Valenzschw.(olefin.)
1613	31	1598	447	
1585	17			
		1555	161	C=C-Ringschw.
		1529	392	
1499	17	1490	98	
1453	55	1447	102	C-H-Deform.schw. (Ring)
		1437	96	
		1420	23	
		1393	68	
		1368	419	CH_3-N-Deform.schw.
		1333	89	
1294	45	1305	95	
		1269	89	
		1235	89	
1205	48	1217	107	
		1190	240	
1161	53	1171	184	
		1136	562	
1122	227	1121	690	Gebiet der C-H-Deform.schw.bei Mono- bzw. 1,4-Disubstit.
1073	31	1066	49	
1031	18			
1007	26			
980	100	1008	93	δ-C-H-Schw.v.CH=CH trans
		985	49	
		971	193	
		950	115	
		809	222	
749	127			δ-C-H-Schw.bei Monosubstitution
710	39			
		726	8	δ-C-H-Schw.bei 1,4-Disubstitution
685	71			δ-C-H-Schw.bei Monosubstitution

Tabelle 3

Phenyldienal		p-DA-Phenyl-dienal		Art der Schwingung
$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	ε	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	ε	
3030	37			
2833 2740	27 74	2882 2793	103 121	C-H-Valenzschw.v.CHO (Ober-bzw.Komb.schw.)
		2732	56	
1681	790	1667	1280	C=O-Valenzschw.
1675 1612	276 120			C=C-Ringschw.
1613	201	1575	(2900)	C=C-Valenzschw.(olefin.)
1592 1541 1489	80 60 39	 1517 1475	 745 193	C=C-Ringschw.
1449	51	1449	205	C-H-Deform.schw. (Ring)
1420 1397	23 25			
		1361	655	CH_3-N-Deform.schw.
1287 1259	33 51	 1250 1235 1188	 292 273 257	
1159 1151 1109 1074	86 143 138 33	1147 1124 1065	1270 1060 109	Gebiet der C-H-Deform. schw. bei Mono- bzw. 1,4 -Disubstit.
1005	90	1014	385	δ-C-H-Schw.v.CH=CH trans
984	95	994 969 951 895 858 818 803	251 113 198 103 63 210 258	
748	103			δ-C-H-Schw.bei Mono- substitution
700	102			
689	86	690	8	δ-C-H-Schw.bei Mono- substitution

Tabelle 4

Phenyltrienal		Phenylpentaenal		Art der Schwingung
$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	ε	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	ε	
2994	33	2994	41	
2786 2710	25 26	2809 2732	29 21	C-H-Valenzschw.v.CHO (Ober-bzw.Komb.schw.)
1675	864	1672	985	C=O-Valenzschw.
1623	39	1613 1597	357 243	C=C-Ringschw.
1600	322	1563	799	C=C-Valenzschw.(olefin.)
1590 1563	223 79	 1489	 27	C=C-Ringschw.
1445	37	1449	66	C-H-Deform.schw. (Ring)
1290 1250	25 25	1296 1253	45 43	
1149 1107 1070	376 230 97	1149 1115	447 298	Gebiet der C-H-De- form.schw. bei Monosubstitution
1009	176	1016	525	δ-C-H-Schw.v.CH=CH trans
991 930 889 850	139 12 10 10	1004 963 894 827	328 45 53 20	
748 686	86 72	754 688	184 115	δ-C-H-Schw.bei Mono- substitution

Tabelle 5

Acetophenon		Benzalaceton		Cinnamalaceton		Art der Schwingung
$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	ε	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	ε	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	ε	
3086	10	3067	14			
				2994	29	
		1698	120	1686	160	
1690	608	1678	250	1672	243	C=O-Valenzschw.
1647	12	1658	(38)	1656	(85)	C=C-Ringschw.
				1626	137	
		1616	243	1590	224	C=C-Valenzschw. (olefin.)
1603	37					
1584	23	1585	31			
1555	10	1563	17			C=C-Ringschw.
1538	12	1546	17			
		1529	14			
1522	8	1524	10	1493	10	
1453	50	1458	53	1451	35	C-H-Deform.schw. (Ring)
1439	21	1429	17	1422	14	
1362	156	1364	108	1362	134	
		1333	36	1340	30	
1311	14	1304	24	1311	29	
				1290	54	
1266	437	1258	195	1250	172	
				1235	(75)	
		1206	66	1178	30	
1182	21	1186	53	1161	34	
		1176	68			Gebiet der C-H-Deform.schw.bei Monosubstitution
				1142	57	
1080	19	1076	18	1075	15	
1028	28			1031	15	
		1005	31			
		990	67			
		979	122	996	195	δ-C-H-Schw.v. CH=CH trans
955	47			961	39	
760	120	748	106	749	70	δ-C-H-Schw.bei Monosubstitution
689	135	687	118	689	84	

Tabelle 6

Benzophenon		Art der Schwingung
$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	ε	
3021	21	
1668	413	C=O-Valenzschw.
1603 1582	75 45	C=C-Ringschw.
1445	83	C-H-Deform.schw. (Ring)
1316 1276	143 462	
1152 1075 1032 1000	27 26 25 26	Gebiet der C-H-Deform.schw. bei Monosubstitution
974 940 921 811	25 159 83 21	
763 698	65 510	δ-C-H-Schw. bei Monosubstitution

Tabelle 7

Benzal-acetophenon		p-DA-Benzal-acetophenon		Art der Schwingung
$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	ε	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	ε	
3021	26	3067 2899 2801	25 45 37	
1667	305	1664	346	C=O-Valenzschw.
1650	71	1645	51	C=C-Ringschw.
1610	540	1603	(711)	C=C-Valenzschw.(olefin.)
1580 1541 1496	136 71 53	1587 1580 1558 1524 1493	(1030) (951) 294 658 83	C=C-Ringschw.
1449	143	1451	173	C-H-Deform.schw. (Ring)
		1439 1418	198 58	
		1370	367	CH_3-N-Deform.schw.
1335 1305 1284 1250	253 97 82 37	1346 1314 1287	389 127 86	
1215 1179 1073 1035 1016 1002	276 82 25 71 196 93	1229 1212 1189 1171 1130 1088 1068 1036 1018 1006	328 338 400 484 55 45 56 207 560 243	Gebiet der C-H-Deform.schw. bei Mono- bzw. 1,4-Disubstit.
990	79	987	164	δ-C-H-Schw.v.CH=CH trans
980 786	79 31	949 850 816 776	110 21 212 136	
748	255			δ-C-H-Schw.bei Monosubstitution
		725	47	δ-C-H-Schw.bei 1,4-Disubstitution
700	45			
687	164	690	146	δ-C-H-Schw.bei Monosubstitution

Tabelle 8

Cinnamal-acetophenon		p-DA-Cinnamal-acetophenon		Art der Schwingung
$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	ε	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	ε	
3077 3040	30 40	2994 2882 2786	33 40 37	
1664	281	1656	287	C=O-Valenzschw.
1647 1597	86 367	1597	486	C=C-Ringschw.
1582	572	1577	(813)	C=C-Valenzschw.(olefin.)
1538 1493	37 18	1563 1520 1481	(1088) (250) 72	C=C-Ringschw.
1447	82	1445	133	C-H-Deform.schw. (Ring)
1350	243			
		1355	(628)	CH_3-N-Deform.schw.
1289 1252	217 233	1328 1304 1289 1255	152 267 311 168	
1199 1181 1161 1151 1073 1033 1015	56 72 49 68 35 83 365	1229 1199 1152 1125 1087 1070 1016	100 178 505 107 45 47 278	Gebiet der C-H-Deform.schw. bei Mono- bzw. 1,4-Disubstit.
1002	316	1002	227	δ-C-H-Schw.v.CH=CH trans
948 878 847 778	37 36 55 350	950 877 850 840 810 773	122 21 33 78 146 43	
753	124			δ-C-H-Schw.bei Mono-substitution
692	375	693	110	δ-C-H-Schw.bei Mono-substitution

II. Diskussion

1. Die C-H-Ober- bzw. Kombinationsschwingung der CHO-Gruppe (Doppelbande).

Die einzelnen Werte der, für die Ober- bzw. Kombinationsschwingung C-H in CHO allgemein gefundenen und zur Charakterisierung herangezogenen, Doppelbande sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle 9

	$\bar{\nu}_1$	ε_1	$\bar{\nu}_2$	ε_2
Benzaldehyd	2809	37	2732	37
p-DA-Benzaldehyd	2801	58	2725	47
Zimtaldehyd	2825	33	2747	33
p-DA-Zimtaldehyd	2841	79	2755	37
Phenyldienal	2833	27	2740	74
p-DA-Phenyldienal	2882	103	2793	121
Phenyltrienal	2786	25	2710	25
Phenylpentaenal	2809	29	2732	21

(Wegen der geringen Intensitäten dieser Banden sind die Verbindungen in dem Bereich zwischen 3 und 4 μ noch mit einer jeweils höheren Konzentration vermessen worden; in die Abbildungen der Spektren haben wir jedoch die entsprechend zusätzliche Darstellung nicht mit einbezogen).

Soweit man aus dem Material bisher erkennen kann, liegen die Banden der p-Dimethylaminoverbindungen - mit Ausnahme des p-DA-Benzaldehyds - etwas kurzwellig verschoben; die Intensitäten sind erhöht.

2. Die Valenzschwingung der Carbonylgruppe.

In Abb. 21 (oben) haben wir die Frequenz der C=O-Valenzschwingung gegen die Zahl n der Doppelbindung der vermessenen Verbindungen aufgetragen.
Das untere Kurvenbild gibt die Abhängigkeit der C=O-Valenzschwingung von der Frequenz des ersten Elektronensprungs

des jeweiligen Donators wieder. Auf Grund der SCHEIBE'schen Wasserstoffähnlichkeit, die hier gültig ist (man findet im Abstand von $\sim 15000\ cm^{-1}$ von der Hauptbande eine zweite Bande) stellt der erste Hauptsprung ein Maß für das Ionisierungspotential dar.

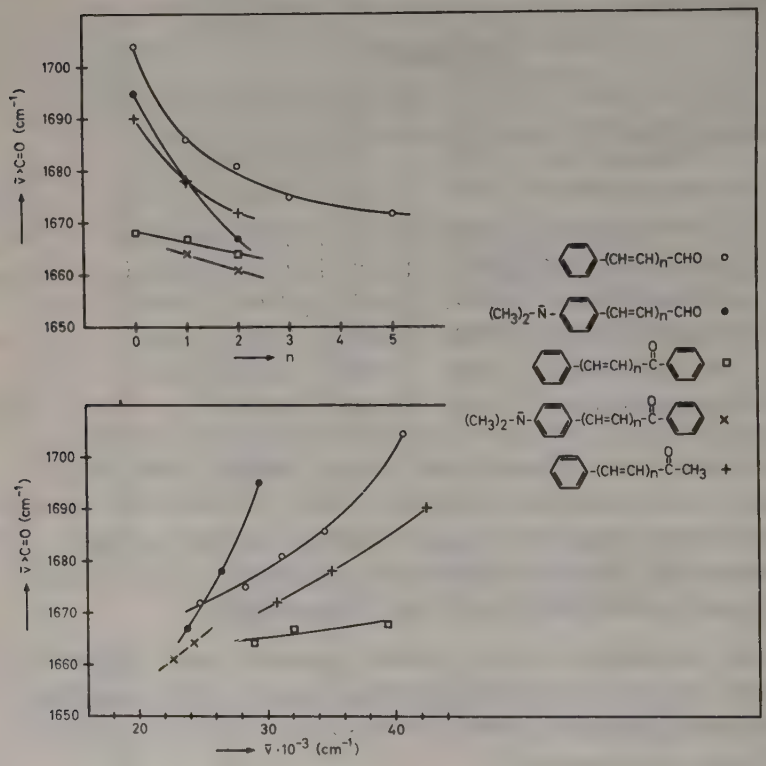


Abb. 21

Die Valenzschwingung der Carbonylgruppe der Phenylpolyenaldehyde zeigt mit der Konjugation einen stetigen Abfall der Frequenz, wobei sich die Kurve oberhalb n = 5 asymptotisch einem Grenzwert nähert.

In Tabelle 10 sind die für die nicht-substituierten Phenylpolyenaldehyde gefundenen Frequenzen der C=O-Valenzschwingung aufgeführt. In Tabelle 11 vergleichen wir hierzu die Werte für olefinische Polyenaldehyde nach BLOUT, FIELDS und KARPLUS (7).

Tabelle 10

Ph-$(CH=CH)_n$-CHO		
n	$\tilde{\nu}$ C=O (cm^{-1})	ε
0	1704	505
1	1686	615
2	1681	790
3	1675	864
5	1672	985

Tabelle 11

CH_3-$(CH=CH)_n$-CHO	
n	$\tilde{\nu}$ C=O (cm^{-1})
1	1685
2	1677
3	1674
4	1673
5	1664 (?)
6	1671

Lös.Mittel $CHCl_3$

Nach eigenen Messungen des Crotonaldehyds in CCl_4 finden wir die Carbonylfrequenz bei 1698 cm^{-1}. Dieser Wert wurde innerhalb $\pm$ 2 cm^{-1} von uns unter verschiedenen Bedingungen des öfteren reproduziert. Er würde zwischen der Angabe der genannten Autoren für die Gasphase (40 mm Druck) mit 1715 cm^{-1} und dem Wert in $CHCl_3$ mit 1685 cm^{-1} liegen. Bei dem Frequenzunterschied dürfte es sich um den Einfluß der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels handeln (CCl_4 = 2,238; $CHCl_3$ = 5,14).
Außerdem ist noch zu bedenken, daß beim Vergleich von Messungen verschiedener Autoren der Molenbruch (Konzentration) des Carbonylgruppendonators zu berücksichtigen ist, weil die Frequenz mit kleiner werdendem Molenbruch oft ansteigt. Es sei hier auf die Angaben von SCHÄFER und WOLF (8) sowie auf die Ausführungen von BRIEGLEB (Bildung von Übermolekülen) (9) hingewiesen.

Um den Vergleich mit Literaturangaben zu haben, in denen verschiedene Lösungsmittel angegeben sind, wie hier z.B. bei BLOUT, FIELDS und KARPLUS (7), haben wir noch die Abhängigkeit der Lage der C=O-Bande vom Lösungsmittel untersucht. Insoweit weder H-Brücken noch andere Assoziationserscheinungen, sondern nur elektrostatische Effekte einzubeziehen sind, soll die Regel von KIRKWOOD-BAUER-MAGAT gelten. Nach dieser ist

$$\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_o - \tilde{\nu};$$

$\tilde{\nu}_o$ = Frequenz in der Gasphase;

$\tilde{\nu}$ = Frequenz im Lösungsmittel;

D = Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels;

$$\text{(Gl.1)} \qquad \frac{\Delta\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}_o} = K \cdot \frac{D - 1}{2\,D + 1};$$

Prinzipiell liegt dieser Beziehung die Annahme von ONSAGER (10) über den Einfluß des Feldes eines Dipols auf das Dielektrikum (hier: Lösungsmittel) zugrunde. Die Wechselwirkungsenergie W zwischen dem induzierten Reaktionsfeld und dem Dipol ist im vereinfachten Modell:

μ = Dipolmoment;

a = Wechselwirkungsabstand;

$$\text{(Gl.2)} \qquad W = \frac{2\,\mu^2}{a^3} \cdot \frac{D - 1}{2\,D + 1};$$

In der Tabelle 12 sind die Daten unserer Messungen zusammengestellt. Insoweit der Bezug auf die Gasphase nicht direkt möglich war, haben wir $\tilde{\nu}_{C=O} = f\,(D)$ aufgetragen und auf D = 1 extrapoliert, oder wir haben für n-Heptan als Lösungsmittel mit der KIRKWOOD-BAUER-MAGAT-Regel und $K = 4{,}4 \cdot 10^{-2}$ den entsprechenden Wert für $\tilde{\nu}_{C=O}$ (D = 1) errechnet und die übrigen Werte auf diesen Gasphasen-Wert bezogen ($\tilde{\nu}_o = \tilde{\nu}/1 - K \cdot 0{,}187$). Bei Aceton und Crotonaldehyd war der direkte Bezug auf die Frequenz in der Gasphase möglich; es ergab sich $K \sim 4{,}5 \cdot 10^{-2}$.

Tabelle 12

Lage der Carbonylbande in verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	$\tilde{\nu}$ C=O (cm^{-1})	$\Delta\tilde{\nu}$	$\Delta\tilde{\nu}/\tilde{\nu}_o$	$\frac{D-1}{2D+1}$	$K \cdot 10^2$
	Crotonaldehyd				
Gasphase[x)]	1715				
n-Heptan	1701	14	0,0082	0,187	4,4
CCl_4	1698	17	0,0099	0,222	4,4
$CHCl_3$	1685	30	0,0175	0,364	4,8
CH_2Cl_2	1686	29	0,0169	0,417	4,1
	Benzaldehyd				
Gasphase[xx)]	1723				
n-Heptan	1709	14	0,0081	0,187	4,3
CCl_4	1704	16	0,0093	0,222	4,2
CH_2Cl_2	1697	23	0,0128	0,417	3,1
	Zimtaldehyd				
Gasphase[xx)]	1707				
n-Heptan	1695	12	0,0070	0,187	3,8
CCl_4	1686	21	0,0123	0,222	5,5
CH_2Cl_2	1678	29	0,0170	0,417	4,1
	Aceton				
Gasphase[xxx)]	1742				
n-Heptan	1727	15	0,0086	0,187	4,6
CCl_4	1723	19	0,0109	0,222	4,9
1,4-Dioxan	1720	22	0,0126	0,285	4,8
$CHCl_3$	1715	27	0,0155	0,364	4,3

x) nach BLOUT, FIELDS und KARPLUS (7).

xx) extrapoliert; hierzu wurden jeweils Lösungen mit einem Molenbruch der Carbonylgruppenverbindung ~ 0,013 verwendet, um die Eigenassoziation der Moleküle möglichst klein zu halten.

xxx) nach ITO, INUZUKA und IMANISHI (4).

Wie die Abbildung 22 zeigt, ist die KIRKWOOD-BAUER-MAGAT-Regel weitgehend erfüllt. Für die mittlere Gerade erhält man $K \cdot 10^2 = 4{,}4$.

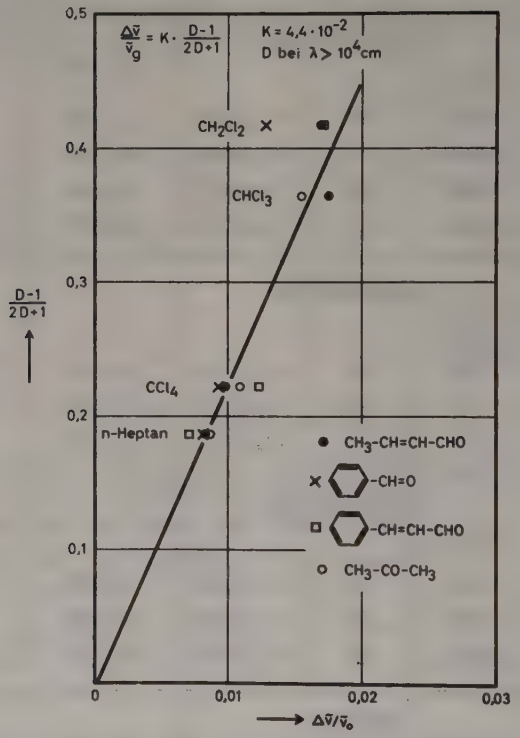


Abb. 22

Aus Messungen von JOSIEN und LASCOMBE (28) für Aceton, Acetophenon und Cyclohexanon ergibt sich $K \cdot 10^2 = 4{,}8$.
Für verschiedene, in der Literatur angegebene Frequenzen N-H bzw. O-H sind in der Tabelle 13 einige Werte für K zusammengestellt.

Tabelle 13

$\tilde{\nu}$	$K \cdot 10^2$	Autoren
N-H Pyrrol	4,6	M.L. JOSIEN, N. FUSON, E.M. SHELTON (3).
O-H Wasser	4,9	E. GREINACHER, W. LÜTTKE, R. MECKE (11).
O-H Methanol	4,6	L. JONES, R.M. BADGER (12), sowie (3).
O-H Phenol	5,1	W. LÜTTKE, R. MECKE (13)
H-Cl ($\tilde{\nu}_o$=5660 cm^{-1})	6,0	W. WEST, R.T. EDWARDS (14)

Unsere Messungen an den Carbonylgruppen schließen sich den Messungen dieser Autoren an. Das verwendete Lösungsmittel übt daher einen weitgehend elektrostatischen Einfluß aus. Es sei allerdings der Hinweis erlaubt, daß man nicht ohne weiteres als Nullwert der Verbindung die Frequenz verwenden darf, welche man bei Vermessen der Substanz als Film erhält. Diese liegt bekanntlich langwelliger als die der Gasphase, einmal wegen Assoziationserscheinungen und zum anderen weil das Lösungsmittel, hier die Substanz selbst, oft eine beträchtliche Dielektrizitätskonstante hat. Es ist daher durchaus möglich, daß zwischen der "Film-Substanz" und der gelösten Substanz kein Frequenzunterschied vorhanden ist. WOLFF (15) findet beim Lösen von Carbonylgruppenverbindungen im unpolaren Lösungsmittel wegen der Aufhebung von Assoziationen eine kurzwellige Verschiebung. Den gleichen Effekt haben wir auch, wenn wir etwa vom Film zur Lösung in n-Heptan übergehen.

G.M. SCHWAB und G. GLATZER (16) finden bei Lösung von Propionaldehyd in Chloroform mit steigendem $CHCl_3$-Zusatz für den Aldehyd eine etwas langwellige Verschiebung der Raman-Frequenz 1725 cm^{-1} um etwa 4 cm^{-1}. Hier würde also der Solvatationseffekt etwas stärker sein als der Assoziationseffekt.

Die Carbonylfrequenz für die p-Dimethylaminophenylpolyenaldehyde, bei denen durch die stärkere Polarität eine Lockerung der C=O-Bindung eintreten muß, gibt die folgende Tabelle:

Tabelle 14

$(CH_3)_2$-$\bar{N}$-Ph-$(CH=CH)_n$-CHO		
n	$\tilde{\nu}$ C=O (cm^{-1})	ε
0	1695	408
1	1678	816
2	1667	1280

Die Banden liegen von vorne herein bei kleineren Frequenzen als die der Phenylpolyenaldehyde. Dies ist einmal durch die Konjugation der p-ständigen Gruppe gegeben, da das Elektronenpaar des N koplanar zu dem übrigen System liegt (17), zum anderen durch die größere Polarität.
Für die beiden Verbindungen p-Aminoacetophenon und Acetophenon finden FUSON, JOSIEN und SHELTON (3) folgende Carbonylfrequenzen:
p-Aminoacetophenon 1673 cm^{-1}
Acetophenon 1691 cm^{-1}.
Die Verschiebung beträgt hier 18 cm^{-1}, während wir im allgemeinen nur 11 cm^{-1} finden.

Für die Phenyl-Methyl-Ketone und die Phenyl-Phenyl-Ketone ergeben sich folgende Daten für die C=O-Frequenz:

Tabelle 15

Ph-$(CH=CH)_n$-CO-CH_3			Ph-$(CH=CH)_n$-CO-Ph		
n	$\tilde{\nu}$ C=O (cm^{-1})	ε	n	$\tilde{\nu}$ C=O (cm^{-1})	ε
0	1690	608	0	1668	413
1	1678	250	1	1667	305
2	1672	245	2	1664	281

Die Phenyl-Methyl-Ketone zeigen einen ganz ähnlichen Abfall der Frequenz mit der Konjugation wie die Aldehyde (Abb.21). Die Banden liegen durchgängig etwas langwelliger. Dies ist vielleicht durch eine Anteiligkeit der CH_3-Gruppe mit Hyperkonjugation zu deuten.
Die Phenyl-Phenyl-Ketone weichen hiervon deutlich ab, indem sie nur eine geringe Frequenzänderung zeigen. In Übereinstimmung mit LIPPERT (18) möchten wir hier einen Effekt der gekreuzten Carbonylgruppe sehen, wobei der zweite Phenylring jetzt deutlich in die Konjugation einbezogen ist, wie wir es vorher schon (Seite 2) formelmäßig dargestellt haben.

Auch die p-Dimethylamino-Phenyl-Phenyl-Ketone zeigen das gleiche Verhalten:

Tabelle 16

$(CH_3)_2$-$\bar{N}$-Ph-$(CH{=}CH)_n$-CO-Ph		
n	$\tilde{\nu}$ C=O (cm^{-1})	ε
1	1664	346
2	1661	287

Die Frequenzverschiebung beträgt hier nur 3 cm^{-1}.

Die Intensitäten der Banden - hier durch den molaren, dekadischen Extinktionskoeffizienten gegeben -, die beim Spaltprogramm 3 (optische Spaltbreite etwa 2,3 cm^{-1}; ermittelt aus den Daten der Herstellerfirma) gemessen wurden, sind in den Tabellen mit angegeben. Bei den Messungen von BLOUT, FIELDS und KARPLUS (7) können diese nicht ermittelt werden, da die Autoren lediglich relative Werte innerhalb einer Reihe angeben und eine Entnahme der notwendigen Daten aus den Kurven nicht möglich ist.
Die Phenylpolyenaldehyde zeigen innerhalb einer Fehlergrenze des jeweiligen Wertes von 4 % einen linearen Anstieg

mit der Zahl der Konjuenbindungen. Dies gilt auch für die p-Dimethylaminophenylpolyenaldehyde, wobei hier die Änderung der Intensität mit der Zahl n wesentlich stärker ist (Abb. 23).

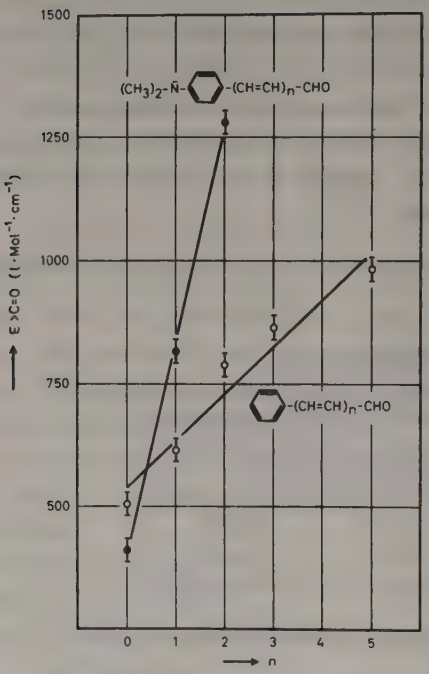


Abb. 23

Bei den Phenyl-Methyl-Ketonen und den Phenyl-Phenyl-Ketonen zeigen die Intensitäten eine Besonderheit. Sowohl Acetophenon als auch Benzophenon ergeben beide beträchtliche Extinktionskoeffizienten, während die jeweils folgenden Glieder der Reihe (n = 1 und 2) einen Abfall zeigen.

Gegenüber Literaturangaben ist die Intensität des Acetophenons wesentlich vergrößert. Der Literaturwert liegt bei 310. In der von uns angewendeten Anordnung haben wir

jedoch immer wieder den hohen Wert bei dem Spaltprogramm 3 erhalten. Wir glauben, nach Messungen die wir mit verschieden breitem Spalt für eine Reihe Carbonylgruppenverbindungen durchgeführt haben, daß es sich hier um einen Effekt der optischen Spaltbreite handelt; es ist anzunehmen, daß die Autoren einen größeren Spalt benutzt haben als wir. Die gleichen Verhältnisse haben wir für Benzaldehyd und ebenso für Crotonaldehyd gefunden:

	ε_g	$\varepsilon_{Lit.}$
Benzaldehyd	505	324
Crotonaldehyd	510	234

Auch die Automatik des Gerätes kann zu keiner Störung Veranlassung gegeben haben, da sie bei den Testmessungen ausgeschaltet war und von Punkt zu Punkt mit der Hand eingestellt wurde. Ein Meßfehler kann also nicht vorliegen.
Daß die optische Spaltbreite den Effekt herbeiführt, erscheint auch deswegen wahrscheinlich, da sich bei unseren Messungen mit größeren Spalten eine Abnahme der Extinktion ergab. Auf die integrale Auswertung haben wir hier verzichtet, da sie im Rahmen einer anderen Arbeit durchgeführt wird.
Den Rückgang des Extinktionskoeffizienten der Carbonylgruppe der Ketone bei steigender Konjugation und die Anzeichen einer Konstanz wollen wir hier zunächst nur feststellen ohne in eine Diskussion einzutreten, insbesondere weil erst über die Integralabsorption geprüft werden soll, ob der Rückgang des Extinktionskoeffizienten durch eine Vergrößerung der Halbwertsbreite der Bande kompensiert bzw. sogar überkompensiert wird.
Die p-Dimethylamino-Phenyl-Phenyl-Ketone zeigen ebenfalls kleine Extinktionskoeffizienten wobei, genau wie bei den reinen Ketonen, ein geringfügiger Rückgang bei der Zunahme der Konjugation eintritt. Insoweit würden sich diese dem Verhalten der Phenyl-Phenyl-Ketone anschließen und im Gegensatz zu den Aldehyden sein.

3. Die olefinische C=C-Valenzschwingung und die C=C-Gerüstschwingung.

Die olefinische C=C-Absorption wird bei unsymmetrischen Verbindungen im allgemeinen als mehr oder weniger starke Bande im Bereich 1620 - 1680 cm^{-1} gefunden (19). Von verschiedenen Autoren (7)(20)(21) konnte gezeigt werden, daß beim Vorhandensein mehrerer, in Konjugation stehender C=C-Gruppen die einzelnen, individuellen Banden aufspalten und gleichzeitig eine Verschiebung nach längeren Wellen eintritt. Diese Beobachtung wird vor allem begründet mit der Tatsache, daß die einzelnen, in Konjugation zueinander stehenden Gruppen in Wechselwirkung treten und dabei ein "in Phase"- und ein "in Gegenphase"- Schwingen stattfindet. Zum anderen muß berücksichtigt werden, daß mit wachsender Kettenlänge der Doppelbindungscharakter allmählich verloren geht, was einer Abnahme der Kraftkonstante dieser Bindung gleichkommt und die Verschiebung nach kleineren Frequenzen bewirkt.
Bei den aliphatischen Polyenaldehyden und bei Furylpolyenaldehyden konnten BLOUT, FIELDS und KARPLUS (7) diese Aufspaltung zwar feststellen, sie fanden jedoch gleichzeitig, daß bis zu einer Anzahl von 5 C=C-Gruppen im Molekül lediglich 2, bei 6 bis 8 konjugierten C=C-Gruppen 3 Banden vorhanden sind, wovon aber immer nur eine Bande stark und für die jeweilige Verbindung charakteristisch ist, d.h. mit steigender Zahl konjugierter Gruppen intensiver und nach längeren Wellen verschoben wird.
Bei unseren Phenylpolyenaldehyden liegen die Verhältnisse ähnlich. Durch das Vorhandensein des Ringes kommt hinzu, daß jetzt auch noch die C=C-Gerüstschwingungen angeregt werden, welche die Verhältnisse komplizieren. Jedoch konnten auch wir eine Bande finden, welche mit der Zahl n der olefinischen C=C-Gruppen nach kleineren Frequenzen verschoben und deren Intensität entsprechend größer wird. Wir möchten diese Bande der olefinischen C=C-Valenzschwingung zuordnen, während es sich bei den im Bereich 1660 - 1600 cm^{-1} noch auftretenden Banden um die Gerüstschwingungen des Ringes

handeln dürfte. Diese werden aber mit zunehmender Konjugation nicht wesentlich verschoben, sondern nur verstärkt:

Tabelle 17

C=C-Gerüstschwingungen				
	$\tilde{\nu}_1$	ε_1	$\tilde{\nu}_2$	ε_2
Benzaldehyd	1600	65	1585	50
Zimtaldehyd	1613	31	1585	17
Phenylpentaenal	1613	357	1597	243

Das Vorhandensein einer weiteren, den olefinischen C=C-Gruppen zuzuschreibenden Absorption in diesem Gebiet kann wegen des Auftretens der Ring-Gerüstschwingungen nicht eindeutig festgestellt werden.
In der Tabelle 18 sind die von BLOUT, FIELDS und KARPLUS (7) gefundenen C=C-Schwingungen für die olefinischen Polyenaldehyde und die Furylpolyenaldehyde aufgeführt und gleichzeitig die Wellenzahlen, welche wir für diese Schwingungen bei den Phenylpolyenaldehyden erhalten haben.

Tabelle 18

Olefinische C=C-Valenzschwingung						
$CH_3-(CH=CH)_n-CHO$ [x]		$F-(CH=CH)_n-CHO$ [x]		$Ph-(CH=CH)_n-CHO$		
n	$\tilde{\nu}$ C=C (cm^{-1})	n	$\tilde{\nu}$ C=C (cm^{-1})	n	$\tilde{\nu}$ C=C (cm^{-1})	ε
1	1638	1	1628	1	1631	132
2	1642	2	1615	2	1613	201
3	1615	3	1591	3	1600	(322)
4	1592	4	1570	-	-	-
5	1570	5	1558	5	1563	799

Zum Vergleich sei noch tabellarisch die jeweils stärkste Bande bei den olefinischen Polyenen nach BLOUT, FIELDS und KARPLUS (7) angegeben (Tabelle 19).

---

x) Lösungsmittel $CHCl_3$

Tabelle 19

$CH_3-(CH=CH)_n-CH_3$ in $CHCl_3$	
n	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})
2	1656
3	1646
4	1646
6	1635

In Abbildung 24 haben wir die Werte der Tabelle 18 jeweils gegen die Zahl n der Doppelbindungen aufgetragen. Man erkennt, daß die olefinischen Polyenaldehyde bei den höchsten, die Furylpolyenaldehyde bei den niedrigsten Frequenzen liegen, unsere Phenylpolyenaldehyde liegen zwischen beiden. Dies war zu erwarten, weil der endständige Phenylring weniger zur Konjugation beiträgt als der Furylring. Die von BLOUT, FIELDS und KARPLUS (7) ebenfalls vermessenen Polyene (stärkste Bande; Tabelle 19) zeigen den

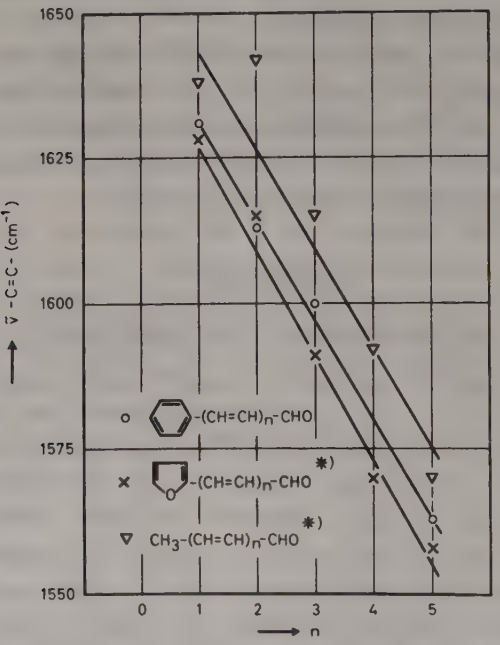


Abb. 24

*) Wellenzahlen nach BLOUT, FIELDS und KARPLUS (7).

Effekt dieser Abhängigkeit der C=C-Frequenz von der Zahl n ebenfalls, nur würde hier die Neigung der Geraden etwas flacher verlaufen. Dies dürfte durch die größere Symmetrie dieser Moleküle bedingt sein.
An Hand der Spektren (Abb. 3 und 4 bzw. 18) ist zu sehen, daß die C=C-Bande bei n = 2 und 3 in die Gerüstschwingungen des Ringes mit eingeschlossen ist, weshalb sie nur schlecht bei unserer Auflösung zu erkennen ist. Für n = 5 ist sie jedoch bereits als deutliche Einzelbande abgebildet und erreicht in ihrer Intensität fast die Carbonylbande, während die ebenfalls klar vorhandenen Gerüstschwingungen hier auch wieder isoliert ohne Verschiebung zu erkennen sind.
Für die untersuchten Ketone gilt ähnliches, die Lage der Banden ist jedoch unübersichtlicher als bei den Aldehyden. Immerhin dürfte es sich bei der, im fraglichen Bereich auftretenden, mit wachsendem n nach größerer Wellenlänge verschobenen Bande, um die Absorption der C=C-Valenzschwingung handeln. Die Wellenzahlen liegen dabei von vorne herein bei etwas kleineren Werten, was bei den Phenyl-Phenyl-Ketonen durch den Einfluß des terminierenden, in Konjugation stehenden Ringes, bei den Phenyl-Methyl-Ketonen durch den Effekt der Hyperkonjugation gedeutet werden könnte.

Tabelle 20

Olefinische C=C-Valenzschwingung					
$Ph-(CH=CH)_n-CO-CH_3$			$Ph-(CH=CH)_n-CO-Ph$		
n	$\tilde{\nu}$ C=C (cm^{-1})	ϵ	n	$\tilde{\nu}$ C=C (cm^{-1})	ϵ
1	1616	292	1	1610	540
2	1590	271	2	1582	572

Es zeigt sich aber hier, daß die Intensitäten nicht, wie bei den Aldehyden, mit größer werdendem n ansteigen, sondern innerhalb einer Reihe annähernd gleich bleiben.

Bei den vermessenen p-Dimethylaminoverbindungen wird die Festlegung der Wellenzahl für die olefinische C=C-Valenz-Schwingung problematisch. Durch die p-ständige Dimethylaminogruppe und die dadurch verbundene Beteiligung der chinoiden Struktur am Zustand des Moleküls werden die Gerüstschwingungen des Ringes bedeutend stärker angeregt als das bei den nicht-substituierten Aldehyden und Ketonen der Fall ist. Hierdurch gleichen sich die Gerüstschwingungen und die olefinischen C=C-Schwingungen weitgehend in Lage und Intensität an. Das zum Vergleich vermessene Dimethylanilin zeigt bereits den Effekt der erhöhten Intensität der Ringschwingungen. Aus Abbildung 20 ist zu erkennen, daß die einzelnen Absorptionen kaum mehr auseinanderzuhalten sind. Dimethylanilin hat bei 1608 cm^{-1} eine starke Schwingung (ε = 262), die bei den Aldehyden noch erhalten ist und mit der C=C-Valenzschwingung zusammenfällt. An Hand der Bande ist also zu erkennen, daß hier keine einheitliche Schwingung gemessen wird; unser Gerät erlaubt jedoch keine Auflösung.

4. Die "out of plane"-Schwingung C-H in der CH=CH-trans-Gruppe.

Wir haben auch noch die "out of plane"-Schwingung C-H in der CH=CH-trans-Gruppe untersucht. Diese ist eine relativ starke Deformationsschwingung, welche für die trans-Struktur einer Verbindung herangezogen werden kann. Sie liegt bei $\sim$ 980 cm^{-1}. Sie scheint mit der Konjugation etwas kurzwellig verschoben zu werden. Wir wollen ihr folgende Frequenzen zuordnen:

Tabelle 21

$Ph-(CH=CH)_n-CHO$			$(CH_3)_2-\bar{N}-Ph-(CH=CH)_n-CHO$		
n	$\tilde{\nu}$ δ-C-H (cm^{-1})	ε	n	$\tilde{\nu}$ δ-C-H (cm^{-1})	ε
1	980	100	1	1008	93
2	1005	90	2	1014	385
3	1009	176	-	-	-
5	1016	525	-	-	-

Die Intensität dieser Bande nimmt mit der Konjugation zu. Das ist durchaus verständlich, da ja die Zahl der Schwingungsteilnehmer erhöht wird.
Zum Vergleich geben wir noch die Frequenz dieser C-H-Deformationsschwingung einiger anderer Verbindungen an, welche vermessen wurden, für die aber die Spektren nicht beigefügt sind:

Tabelle 22

Verbindung	Lös.Mittel	$\tilde{\nu}$ γ-C-H (cm^{-1})	ε	n
Stilben	CCl_4	965	132	1
Diphenyl-butadien	CCl_4	990	250	2
Crotonaldehyd	CCl_4	971	115	1

Die Intensitäten dieser Banden schließen sich dem oben genannten Prinzip an.

Für unsere Phenyl-Methyl-Ketone ergeben sich folgende Daten:

Tabelle 23

$Ph-(CH=CH)_n-CO-CH_3$		
n	$\tilde{\nu}$ γ-C-H (cm^{-1})	ε
1	979	122
2	996	195

Bei den Phenyl-Phenyl-Ketonen und den p-Dimethylamino-Phenyl-Phenyl-Ketonen sind die Verhältnisse etwas unübersichtlicher, wir haben daher den Versuch einer Zuordnung unterlassen.

5. Die nach dem Kaliumbromid-Einbettungsverfahren erhaltenen Banden.

Wir haben zum Vergleich auch noch einige KBr-Preßlinge vermessen. Hierbei findet man hinsichtlich der Bandenlage

weitgehende Übereinstimmung mit den in Lösung erhaltenen. Allerdings wird die Carbonylbande etwas langwellig verschoben. In der folgenden Tabelle sind die Werte für die in CCl_4-Lösung und in den KBr-Preßlingen gefundenen C=O-Frequenzen zusammengestellt.

Tabelle 24

C=O-Valenzschwingung			
Verbindung	$\bar{\nu}$ (cm^{-1}) CCl_4	$\bar{\nu}$ (cm^{-1}) KBr	$\Delta\bar{\nu}$
Phenyltrienal	1675	1661	14
Phenylpentaenal	1672	1656	16
p-DA-Benzaldehyd	1695	1660	35
p-DA-Zimtaldehyd	1678	1661	17
p-DA-Phenyldienal	1667	1656	11
Benzophenon	1668	1644	24
Benzalacetophenon	1667	1658	9
Cinnamalacetophenon	1664	1647	17
p-DA-Benzalacetophenon	1664	1642	22
p-DA-Cinnamalacetophenon	1661	1640	21

Als Ursache für die langwellige Verschiebung der Carbonylfrequenz im Preßling sind reine optische Effekte herangezogen worden (22), zum anderen ist aber auch diskutiert worden ob das KBr nicht selbst einen reaktiven Einfluß auf die in ihm suspendierte Substanz ausüben kann; es wurde bereits betont, daß dieser Möglichkeit ein beträchtliches Gewicht beizumessen ist. RÖPKE und NEUDERT (23) haben vergleichende Messungen an C=O-Frequenzen durchgeführt und festgestellt, daß Substanzveränderungen beim Preßvorgang eintreten können und bei der Deutung von KBr-Spektren durchaus die Möglichkei zu Irrtümern besteht. Im einzelnen verweisen wir auf diese Arbeit.

In unserem Falle ist es ohne weiteres möglich, daß bei dem, etwa 45 Minuten dauerndem Verreibevorgang und dem nachfol-

-genden Preßen bei 30 to das Gitter des eingebrachten Donators völlig zerstört und dieser an das KBr adsorbiert wird, wobei eine Lockerung der Carbonylbindung und eine damit verbundene Frequenzverschiebung eintritt. Aus Messungen von SUSZ und Mitarbeiter (24) ist bekannt, daß die Frequenzverschiebung der Carbonylgruppe von der relativen Acceptorstärke abhängig ist. Bisher unveröffentlichte Untersuchungen von KRAUSS und Mitarbeiter bestätigen diesen Effekt weitgehend. Aus der Frequenzverschiebung im KBr würde sich ergeben, daß dieses ein, wenn auch schwacher, Acceptor ist.

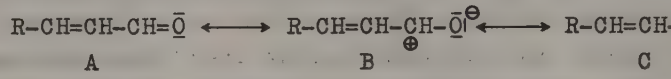
Andererseits aber kann es sich um die gleiche Erscheinung handeln, die man oft beim Vermessen der reinen Substanz in Filmform findet. Die Carbonylfrequenz liegt hier z.B. gegen Lösung in CCl_4 etwas langwellig verschoben. Die Ursache wäre dann im Assoziationsbestreben des Donators zu suchen. Im Hinblick darauf haben wir einige Carbonylverbindungen auch in Filmform vermessen und finden im Vergleich zu der C=O-Frequenz in CCl_4 im Mittel $\sim\Delta\tilde{\nu} = 10\ cm^{-1}$.
Schließlich soll noch erwähnt werden, daß gegebenenfalls die Dielektrizitätskonstante an der Oberfläche des KBr eine Rolle spielen kann, da, wie wir vorher schon erwähnten, mit steigender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels eine langwellige Frequenzverschiebung eintritt. Über die Diko an der adsorbierenden Oberfläche läßt sich jedoch nichts aussagen, sodaß wir diese Möglichkeit nur erwähnen wollen.

Es bleibt noch übrig darauf hinzuweisen, daß Feuchtigkeitsspuren im KBr, die bei der angewendeten Technik unter Umständen nicht ganz entfernt werden, zu Fehlmessungen führen können, insbesondere wenn man Feinstruktureffekte heranzieht. Im Gebiet der C=O-Frequenz hat bekanntlich Wasser eine starke Bandengruppe, die bei der Messung Absorptionen ergeben, welche nicht der zu messenden Verbindung zukommen. Diese Erscheinung wird dadurch noch verstärkt, daß im allgemeinen nicht gegen eine gleiche Scheibe KBr gemessen wird.

6. Zusammenhang zwischen Carbonylfrequenz und Halbstufenpotential.

Da sowohl die Valenzschwingung der Carbonylgruppe als auch das Halbstufenpotential in eindeutiger Weise auf die Resonanzverhältnisse eines Konjuenmoleküls ansprechen, muß zwischen beiden ebenfalls eine relativ einfache Beziehung bestehen.

Für die Änderung der C=O-Valenzschwingung, wie wir sie vorher für Konjuenaldehyde und -ketone besprochen haben, kann die Anteiligkeit der Grenzstrukturen herangezogen werden, z.B.



A B C

Sowohl für B als auch für C ergibt sich eine Lockerung der C=O-Bindung. Durch den Einfluß der Konjugation verstärkt sich dieser Effekt. Damit läßt sich mit wachsender Konjugation eine Verringerung der C=O-Frequenz voraussehen.

Führt man z.B. Halogen in die Konjugation ein, so kann infolge der Elektronegativität des Halogens ein "Elektronensog" ausgeübt werden, wodurch die Frequenz gegenüber der nicht-substituierten Verbindung nach höheren Werten verschoben wird. Das Halbstufenpotential muß jedoch in Übereinstimmung mit HOLLECK und MARSEN (25) in solchen Fällen weniger negativ werden, weil die Elektronendichte am Carbonylsauerstoff geringer ist als im Falle der nicht-substituierten Verbindung. FUSON, JOSIEN und SHELTON (3) haben bereits an Hand ihrer UR-Messungen an Halogen-substituierten Phenylketonen in Zusammenhang mit Messungen des Halbstufenpotentials von BROCKMANN und PEARSON (26) gezeigt, daß mit steigender C=O-Frequenz eine Erniedrigung des Halbstufenpotentials verbunden ist.

Im Falle unserer Phenylpolyenaldehyde und -ketone ist anzunehmen, daß bei Einführung der $(CH_3)_2\bar{N}$-Gruppe in p-Stellung der Anteil der Struktur B, infolge des koplanaren Elektronenpaares am Stickstoff, vergrößert wird. Hierdurch ergibt sich eine Erniedrigung der C=O-Frequenz. Durch die Erhöhung der

Elektronendichte am Carbonylsauerstoff wird aber gleichzeitig das Halbstufenpotential negativer gegenüber dem Aldehyd oder Keton ohne p-Substitution.
Für den Einfluß der Konjugation selbst dürfte nun sowohl bei den substituierten als auch bei den nicht-substituierten Verbindungen wieder die Aufrichtung der C=O-Bindung und die biradikalische Struktur C maßgebend sein. Das bedeutet einerseits einen Rückgang der C=O-Frequenz, andererseits auch einen Abfall des Halbstufenpotentials.

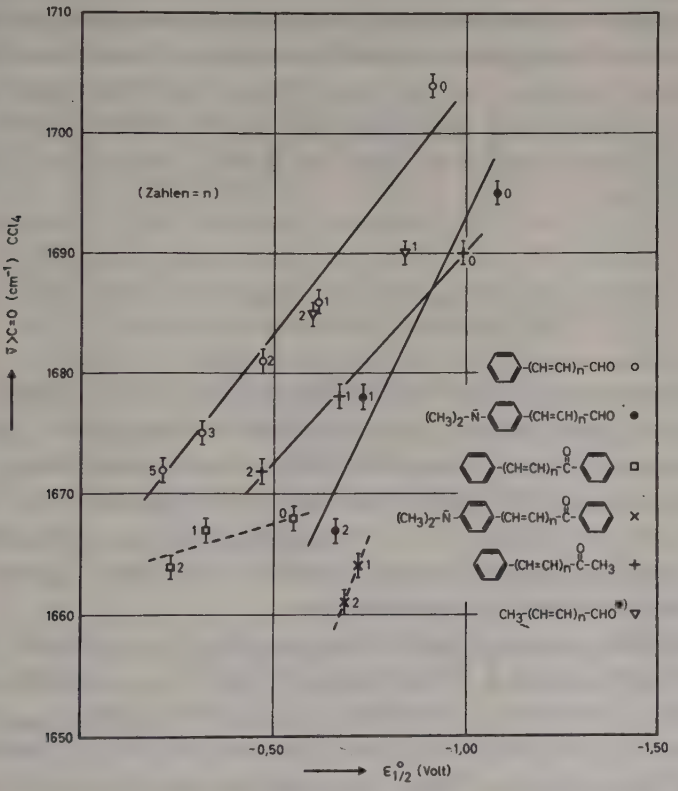


Abb. 25

In Abb. 25 ist der Zusammenhang zwischen der C=O-Frequenz und dem Halbstufenpotential dargestellt. Darin werden die vorhergehenden Überlegungen bestätigt. Es ist daraus auch zu ersehen, daß aus der Verschiebung der C=O-Frequenz nicht ohne weiteres auf das Halbstufenpotential zu schließen ist. Es kann, je nach der Elektronendichte am Carbonylsauerstoff und der sie verursachenden Umstände, einmal mit einer Steigerung der Frequenz eine Erniedrigung des Halbstufenpotentials verbunden sein, zum anderen aber auch mit einer Verringerung der Frequenz eine Steigerung des Halbstufenpotentials, d.h. eine Verschiebung nach positiverem Potential. Auf jeden Fall muß aber eine Veränderung des einen eine Verschiebung des anderen zur Folge haben. In welche Richtung die jeweilige Veränderung erfolgt, ist in jedem Falle durch Betrachtung der Verfestigung oder Lockerung der C=O-Bindung und der vorhandenen Elektronendichte, hier am Carbonylsauerstoff, erst festzustellen.

III. Experimentelles

Die Aufnahme der UR-Spektren wurde mit dem LEITZ-Doppelstrahlgerät (Fabr.Nr.082) vorgenommen (Prisma NaCl, 150 mm Basisbreite, 100 mm Höhe; Brennweite Kollimatorspiegel 1000 mm). Bei allen Messungen kam das Spaltprogramm 3 dieses Gerätes zur Anwendung. Die jeweiligen optischen Spaltbreiten können aus den Herstellerdaten ermittelt werden, insoweit man diese als richtig voraussetzt.
Die Registriergeschwindigkeit betrug für die normalen Spektren in jedem Falle 6 Minuten/μ, für die 3 : 1 gedehnt aufgenommenen Spektren 18 Minuten/μ. Die Absorption λ_{max} für eine Bande wurde jedes Mal nach Ausschalten der Automatik von Hand kontrolliert. Sämtliche Banden konnten in ihrer Lage und Intensität mindestens 3 Mal genau reproduziert werden (Fehlergrenze für die Frequenz ~ 1 cm^{-1}; für $E = \lg I_o/I$ ~ 3 %).

Die Schichtdicke bei unseren Messungen war 0,010 cm - bei den Phenyl-Methyl-Ketonen 0,012 cm - und wurde durch Messung der Interferenzen nach der Methode von R. MECKE (27) bestimmt.
Als Lösungsmittel verwendeten wir im allgemeinen CCl_4. Die jeweils verwendete Konzentration ist in den Abbildungen angegeben; sie betrug in den meisten Fällen $1 \cdot 10^{-1}$ Mol/l (Molenbruch = 0,0095). Die Aufnahme der Spektren im wässrigen Lösungsmittel, wie es zur Bestimmung der Halbstufenpotentiale verwendet worden war, scheiterte daran, daß nur NaCl-Platten als Küvettenfenster zur Verfügung standen.
Die vom Apparat angezeigte Wellenlänge haben wir ständig mit Hilfe des genau vermessenen Polystyrol-Films kontrolliert.

Bei der Präparation der KBr-Preßlinge wurden $8{,}53 \cdot 10^{-6}$ Mol (Molenbruch = 0,00146) bzw. $4{,}27 \cdot 10^{-6}$ Mol (Molenbruch = 0,00073) der Verbindung mit jeweils 0,700 gr Nitrat-freiem Kaliumbromid "zur IR-Spektroskopie" der Fa. MERCK 45 Minuten lang im Achatmörser innig verrieben. Das feingepulverte Gemisch ließ sich mittels einer hydraulischen Presse bei einem Druck von 30 to zu einem klaren Preßling von etwa 0,83 mm Dicke formen. Die genaue Bestimmung der Dicke erfolgte mit der Mikrometerschraube. Da bei den stark gefärbten Substanzen die Preßlinge zu einem geringen Grad getrübt und dadurch das Licht im Meßstrahlengang geschwächt war, wurde der Untergrund durch Einhängen eines Drahtnetzes in den Vergleichsstrahlengang etwas angehoben.
Die in den Spektren der Preßlinge erscheinenden kleinen Banden bei 2,9 μ und 6,2 μ rühren vom Wasser-Gehalt des KBr her. Trotz 14-tägigen Vortrocknens des Kaliumbromids bei 70° C im Trockenschrank ließ es sich nicht vermeiden, daß OH-Banden mitregistriert wurden.

IV. Literaturverzeichnis

(1) KÄSBAUER F. — Dissertation, München 1957

(2) FLATH G. — Diplomarbeit, München 1961

(3) FUSON N., JOSIEN M.L. u. SHELTON E.M. — J.Am.Ch.Soc.76,2526(1954)

(4) ITO M., INUZUKA K. u. IMANISHI S. — J.Ch.Phys.31,1694(1959)

(5) BELLAMY L.J. — Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution; Verlag Steinkopff, Darmstadt 1955.

(6) — Dokumentation der Molekül-Spektroskopie (DMS-Kartei); Verlag Chemie, Weinheim.

(7) BLOUT E.R., FIELDS M. u. KARPLUS R. — J.Ch.Soc.70,194(1948)

(8) SCHÄFER K. u. WOLFF H. — Ztschr.Elektroch.57,38(1953)

(9) BRIEGLEB G. — Zwischenmolekulare Kräfte, RAJEWSKY B.; Verlag Braun, Karlsruhe 1949. Sammlung chem.und chem.-techn. Vorträge.

(10) ONSAGER L. — J.Am.Ch.Soc.58,1486(1936)

(11) GREINACHER E., LÜTTKE W. u. MECKE R. — Ztschr.Elektroch.59,23(1955)

(12) JONES L. u. BADGER R.M. — J.Am.Ch.Soc.73,3123(1951)

(13) LÜTTKE W. u. MECKE R. — Ztschr.Elektroch.53,241(1949)

(14) WEST W. u. EDWARDS R.T. — J.Ch.Phys.5,14(1937)

(15) WOLFF H. — Ztschr.Elektroch.56,965(1952)

Zusammenfassung

Im Teil I wurde das Halbstufenpotential der Carbonylgruppe von konjugierten und substituierten Aldehyden und Ketonen untersucht.

Die nicht-substituierten, konjugierten Verbindungen zeigen im ersten 1-Elektronen-Reduktionsschritt die pH-Abhängigkeit $\varepsilon_{1/2}/\ pH \sim 0{,}059$. Die Halbstufenpotentiale werden mit steigender Konjugation weniger negativ.
Die von COULSON und CROWELL (7) gegebene theoretische Darstellung (Seite 24, Teil I) kann nur als formal angesehen werden, da die Autoren für das Radikal, für das sie als Energiezustand das eindimensionale Elektronengas annehmen, nicht die Resonanzenergie berücksichtigen.

Bei der Auswertung der Spektren (N/2→N/2+1), welche für die ω-Phenylpolyenaldehyde mit n = 0, 1, 2, 3, 5 aufgenommen wurden, wird gezeigt, daß sich nach den Überlegungen von BRÜCK und SCHEIBE (6) die π-Trennungsenergie $>C=\bar{O} \rightarrow >\dot{C}-\bar{O}\cdot$ in weitgehender Übereinstimmung zwischen Halbstufenpotential und optischer Messung (n-π-Übergang) berechnen läßt.

Der zweite 1-Elektronen-Reduktionsschritt ist weitgehend pH-unabhängig und wiederum eine Funktion der Konjugation.
Im stark alkalischen Gebiet geht der 2-Elektronen-Reduktionsschritt in einen 1-Elektronen-Reduktionsschritt über; es tritt hier eine Dimerisation des Radikalanions ein.

Es werden die Reduktionsmechanismen diskutiert und gezeigt, daß die Annahme von BRÜCK und SCHEIBE (6) über die Entkoppelung der C=O-Bindung die Befunde am besten wiedergibt. Die Darstellungen von HOLLECK und MARSEN (4), sowie die von HOLLECK und KASTENING (5) dürften dazu weniger geeignet sein, insbesondere weil die letzteren bereits für Benzaldehyd ein vorgelagertes Dissoziationsgleichgewicht Phenyl-CHO $\xrightarrow{H^{\oplus}}$ Phenyl-CHOH annehmen, das bei dem gewählten pH jedoch gar nicht in vertretbarem Ausmaße eingestellt sein kann, da nach allem, was bisher bekannt ist, die Aldehyde schwache Elektronendonatoren darstel-

(16) SCHWAB G.M. u. GLATZER G. — Ztschr.Elektroch.61,1028(1957)

(17) BERGMANN D. u. BERGMANN M. — Bull.Soc.Chim.France 763(1952)

(18) LIPPERT E. — Ztschr.Elektroch.59,536(1955)

(19) BARNES R.B., GORE R.C., LIDDEL U. u. WILLIAMS V.Z. — Infra-red Spectroscopy; New York 1944.

(20) RASMUSSEN R.S. u. BRATTAIN R.R. — J.Ch.Phys.15,120(1947)

(21) BRADACS J. u. KAHOVEC G.S. — Ztschr.physik.Ch.B 48,63(1940)

(22) BRÜGEL W. — Einführung in die Ultrarot-Spektroskopie; Verlag Steinkopff, Darmstadt 1957.

(23) RÖPKE H. u. NEUDERT W. — Ztschr.Anal.Ch.170,78(1959)

(24) SUSZ B. u. Mitarbeiter — Arch.des Sci.157,262(1952); Helv.Chim.Acta 37,1273(1954); Helv.Chim.Acta 37,1280(1954).

(25) HOLLECK L. u. MARSEN H. — Ztschr.Elektroch.57,944(1953)

(26) BROCKMANN R.W. u. PEARSON D.E. — J.Am.Ch.Soc.74,4128(1952)

(27) MECKE R. — vergl. LIPPERT E. Ztschr.ang.Phys.4,434(1952)

(28) JOSIEN M.L. LASCOMBE J. — J.Chim.Phys.52,162(1955)

Die Valenzschwingung der C=O-Gruppe im Gebiet 1700 cm^{-1} zeigt deutlich die Abhängigkeit von der Konjugation und Substitution. Die Frequenz nimmt mit der Zahl der Konjuenbindungen ab. Die Intensität der Bande (ε) steigt linear damit an. In Lösungen verschiedener DK wird die Frequenz gegenüber der Gasphase, entsprechend $\Delta\tilde{\nu}/\tilde{\nu}_o = K \cdot D - 1/2\ D + 1$ (KIRKWOOD-BAUER-MAGAT), verschoben. Eine Eigenassoziation der Moleküle ist hier nicht zu berücksichtigen, da ein Molenbruch der Carbonylverbindung von 1/78 verwendet wurde.
Die Intensität (ε) der Carbonylbande bei den p-Dimethylamino-substituierten Verbindungen steigt steiler mit der Zahl der Doppelbindungen an; das ist ein Hinweis dafür, daß die chinoide Struktur mit polarem Anteil stark vertreten ist.
Bei den Diphenylketonen wird die C=O-Schwingung nur sehr wenig mit der Konjugation verschoben, wahrscheinlich wegen der Kreuzung der Carbonylgruppe.

Die olefinische C=C-Valenzschwingung verschiebt sich ebenfalls mit der Konjugation langwellig. Bei Phenylpolyenverbindungen kann sie unter Umständen mit Gerüstschwingungen des substituierten Ringes verknüpft auftreten und daher nicht getrennt registriert werden. Beim 11-Phenylundecapentaenal ist sie deutlich als Bande abgesetzt wieder zu erkennen.

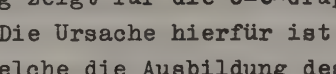
Die Gerüstschwingungen des substituierten Ringes liegen für die Phenylpolyenaldehyde bei 1600 - 1613 cm^{-1} bzw. 1585 - 1597 cm^{-1}.

Die für die all-trans-Struktur wesentliche "out-of-plane"-Deformationsschwingung C-H in der -CH=CH-trans-Gruppe verlagert sich mit der Konjugation kurzwellig und nimmt, wegen der Vermehrung der -CH=CH-Resonatoren, an Intensität zu. Dies gilt nicht nur für die Phenylpolyenaldehyde sondern auch für die Phenyl-Methylpolyenketone. Bei den Diphenylpolyenketonen und den p-Dimethylamino-diphenylpolyenketonen ist die Zuordnung bisher nicht eindeutig möglich.

Bei der Untersuchung unserer Verbindungen nach dem Kaliumbromid-Einbettungsverfahren zeigt sich, daß die C=O-Valenzschwingung generell eine langwellige Verschiebung, und zwar bis zu

-len und damit auch schlechte Protonenacceptoren sind.

Die p-Dimethylamino-substituierten Phenylpolyenaldehyde und Diphenylpolyenketone zeigen im sauren Gebiet zwei Stufen, von welchen jede einem 1-Elektronen-Reduktionsschritt entspricht. Es besteht hier ein Gleichgewicht der p-Dimethylamino-Verbindung mit dem entsprechenden Ammoniumion.
Die Ammoniumverbindung zeigt für die C=O-Gruppe ein geringeres Halbstufenpotential. Die Ursache hierfür ist die positive Ladung am Stickstoff, welche die Ausbildung des Biradikals bei der Entkoppelung der C=O-Bindung erleichtert, wobei gleichzeitig eine Erniedrigung der Elektronendichte am Carbonylsauerstoff eintritt.
Die Gleichgewichte wurden sowohl optisch als auch polarographisch bestimmt. Sie stimmen weitgehend überein.

Im Gebiet mit größerem pH tritt nun noch die Reduktion der reinen Aminoverbindung ein. Wegen der starken Anteiligkeit der chinoiden Struktur, z.B.  , wird die Elektronendichte am Carbonylsauerstoff erhöht und somit die Anlagerung des ersten Elektrons gegenüber der nicht-substituierten Verbindung und auch gegenüber der iso-elektronischen erschwert.

Die Berechnung der π-Trennungsenergie der C=O-Bindung führt zu Werten, die mit der gemessenen, sehr starken Bande übereinstimmen. Da diese aber alle Kriterien (Bandenlage und integrale Absorption) eines 1. Elektronensprunges zeigt, muß angenommen werden, daß die Entkoppelungsbande in dieser wegen der geringen Intensität untergeht und nicht getrennt zu vermessen ist.

Im Teil II wird über UR-Messungen der vorher auf Halbstufenpotentiale untersuchten Verbindungen berichtet. Es werden einige charakteristische Frequenzen betrachtet.

Sowohl für die nicht-substituierten als auch für die p-Dimethylamino-substituierten Phenylpolyenaldehyde findet man eine Doppelbande im Gebiet 2700 - 2850 cm^{-1}. Diese wird der C-H-Schwingung an der -CHO-Gruppe zugeschrieben.

35 cm^{-1}, erfährt. Es besteht die Möglichkeit, daß beim Zerreibe- und Preßvorgang eine Adsorption der C=O-Gruppe an das KBr erfolgt, das als schwacher Elektronenacceptor anzusehen ist.

Zwischen der Lage der Carbonylfrequenz und dem Halbstufenpotential besteht ein Zusammenhang derart, daß mit fallender Valenzfrequenz das Halbstufenpotential in einer Konjuenreihe abnimmt. Dieser Zusammenhang gilt aber nur für die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen. Er kann nicht ohne weiteres als Analogieschluß auf irgendwelche Carbonylverbindungen übertragen werden. Ein genereller Analogieschluß kann hier, wie so oft, sehr gefährlich sein.

L e b e n s l a u f

Am 12.Januar 1930 wurde ich, Eberhard PAHL, als Sohn des praktischen Arztes Dr.med. Kurt-Herbert PAHL (+) und dessen Ehefrau Marelis, geb. DEICHSTETTER, in München, geboren.

Im April 1936 kam ich in Kochel am See/Obb. in die Volksschule. 1941 trat ich in die private Oberschule Kainzenbad in Garmisch-Partenkirchen ein, wo ich bis Ende des Krieges 1945 verblieb. Von 1946 an besuchte ich die Städtische Oberschule in Bad Tölz und bestand dort im Sommer 1950 die Reifeprüfung.

Vom Wintersemester 1950/51 bis einschließlich Wintersemester 1951/52 studierte ich Naturwissenschaften, vom Sommersemester 1952 an Chemie, an der Universität München.

Das Diplom-Vorexamen legte ich am 6.Mai 1955 an der Universität München ab, das Diplom-Hauptexamen am 28.Februar 1958 ebenfalls dort. Anschließend arbeitete ich an meiner Diplom- und Doktorarbeit.